

**Sterische Effekte bei Dismutationen
an Chalkogen-Chalkogen-Bindungen:**

Die ersten Arylselenenylodide

Silvia Kubiniok

Disbui. Oldenburg
1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546312_0003

Sterische Effekte bei Dismutationen
an Chalkogen-Chalkogen-Bindungen:

Die ersten Arylselenenyliodide

Vom

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Silvia Kubiniok
geb. am 16.11.1958
in Bramsche, Kreis Osnabrück

Referent: Prof. Dr. W.-W. du Mont

Korreferent: Prof. Dr. S. Pohl

Mündliche Prüfung: 29.06.1988

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von Dezember 1984 bis Mai 1988 im Fachbe-
reich Chemie der Universität Oldenburg unter
der Leitung von Prof. Dr. W.-W. du Mont

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr.
W.-W. du Mont für die Themenstellung, für
die wissenschaftliche Anleitung und die
stete Bereitschaft zur klärenden Diskussion

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	6
3. Diskussion der Ergebnisse	8
3.1. Dismutation von $(i\text{-Pr})_2\text{P-P}(i\text{-Pr})_2$ mit $\text{C}_7\text{H}_7\text{Te-TeC}_7\text{H}_7$	8
3.1.1. Darstellung von Diisopropyl(p-tolyltelluro)-phosphan	10
3.1.2. Darstellung von Pentacarbonyl-diisopropyl-(p-tolyltelluro)phosphan-wolfram(0)	14
3.2. Dismutation von ArSe-SeAr mit Iod	18
3.2.1. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid	20
3.2.1.1. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid	23
3.2.2. Darstellung von 2,4,6-Trimethylphenylselenenyliodid	24
3.2.3. Untersuchung des Systems Diphenyldiselenid/Iod: Kein Phenylselenenyliodid, sondern ein cyclischer Charge-Transfer-Komplex	28
3.2.3.1. Röntgenstrukturanalyse des Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Komplexes	31
3.3. Dismutation von ArSe-SeAr mit Chlor und Brom	34
3.3.1. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid	35

3.3.2.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid	37
3.4.	Dismutation von ArS-SAr mit Iod und Brom	40
3.4.1.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-disulfid mit Iod	42
3.4.2.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid	43
3.4.3.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid mit Natriumiodid	45
3.5.	Dismutation von ArTe-TeAr mit Iod und Brom	45
3.5.1.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellureniodid	46
3.5.2.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenylbromid	48
3.5.3.	Reaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-ditellurid mit Iod	50
3.5.3.1.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 3	50
3.5.3.2.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 0.5	51
3.5.4.	Darstellung von p-Tolyltellureniodid	51
3.6.	Versuche zur Durchführung neuer Substitutionsreaktionen an Se- und Te-Halogen-Bindungen	53
3.6.1.	Umsetzung von Lithiumpentamethylcyclopentadienid mit Selen(I)-bromid	53
3.6.2.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellureniodid mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid	56

	Seite	
3.6.3	Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetra- bromotellurat(II) mit Lithiumpentamethylcyclo- pentadienid	57
3.6.4.	Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetra- bromotellurat(II) mit Lithiumdiisopropylamid	59
3.6.5.	Umsetzung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butyl- phenoxid mit Bis(tetraethylammonium)tetrabromo- tellurat(II)	60
3.6.6.	Darstellung von Chlor(2,4,6-tri-tert-butyl- phenylseleno)methan	62
3.6.7.	Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl- seleno)methan	63
4.	Beschreibung der Versuche	66
4.1.	Arbeitstechnik	66
4.2.	Ausgangsverbindungen	66
4.3.	Meßmethoden und -geräte	74
4.4.	Durchführung der Versuche	76
4.4.1.	Darstellung von Diisopropyl(p-tolyltelluro)- phosphan	76
4.4.2.	Darstellung von Pentacarbonyl-diisopropyl(p- tolyltelluro)phosphan-wolfram(0)	77
4.4.3.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- selenenylodid	79
4.4.3.1.	Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert- butylphenylselenenylodid	81
4.4.4.	Darstellung von 2,4,6-Trimethylphenylselen- enylodid	83

4.4.5.	Untersuchung des Systems Diphenyldiselenid/ Iod: Kein Phenylselenenyljodid, sondern ein cyclischer Charge-Transfer-Komplex	84
4.4.5.1.	Röntgenstrukturanalyse des Diphenyldiselenid- Iod-Charge-Transfer-Komplexes	86
4.4.6.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- selenenylbromid	88
4.4.7.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- selenenylchlorid	89
4.4.8.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)- disulfid mit Iod	91
4.4.9.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- sulfenylbromid	92
4.4.10.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsul- fenylbromid mit Natriumjodid	93
4.4.11.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- tellurenyljodid	94
4.4.12.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- tellurenylbromid	95
4.4.13.	Reaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)- ditellurid mit Iod	96
4.4.13.1.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)- ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 3	96
4.4.13.2.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)- ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 0.5	97
4.4.14.	Darstellung von p-Tolyltellurenyljodid	98
4.4.15.	Umsetzung von Lithiumpentamethylcyclopenta- dienid mit Selen(I)-bromid	99

	Seite
4.4.16. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellur- enylodid mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid	100
4.4.17. Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetra- bromotellurat(II) mit Lithiumpentamethylcyclo- pentadienid	101
4.4.18. Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromo- tellurat(II) mit Lithiumdiisopropylamid	102
4.4.19. Umsetzung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butyl- phenoxid mit Bis(tetraethylammonium)tetrabromo- tellurat(II)	103
4.4.20. Darstellung von Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl- seleno)methan	104
4.4.21. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl- seleno)methan	105
5. Zusammenfassung	107
6. Literaturverzeichnis	113

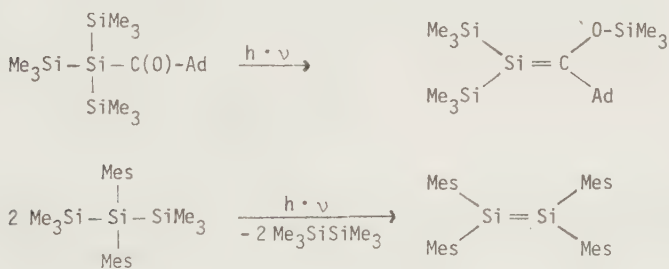


1. Einleitung

In den letzten Jahren hat man durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen elementorganische Verbindungen darstellen können, in denen ungewöhnliche Oxidationsstufen und/oder Bindungszustände kinetisch stabilisiert wurden.

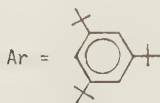
Substituenten mit großer Raumerfüllung wie die Tert-butyl-, die Bis-(trimethylsilyl)methyl-, die Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe und in den ortho-Positionen alkylierte Aromaten erlaubten erstmals die Darstellung von hetero- und homonuklearen Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen. Die Darstellung dieser Verbindungen erforderte eine Modifizierung der herkömmlichen Anschauungen, da nach der klassischen Doppelbindungsregel Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente mit Mehrfachbindungen nicht isolierbar sein sollten.

Zu Beginn der achtziger Jahre wurden Synthesen für die ersten unter Normalbedingungen beständigen Verbindungen mit Si=C- bzw. Si=Si-Doppelbindung von A.G. Brook bzw. R. West veröffentlicht (1, 2). Im ersten Fall gelang die kinetische Stabilisierung mit Hilfe von Trimethylsilyl- und Adamantyl-Gruppen, im zweiten Fall durch Einführung der Mesitylgruppe:



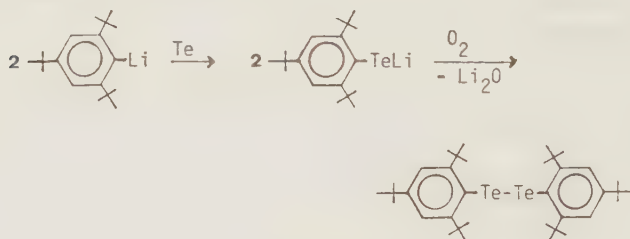
Mes: Mesityl, Ad: Adamantyl

Ebenfalls zu Beginn der achtziger Jahre wurde von Yoshifuji et al. die erste unter Normalbedingungen beständige Verbindung mit Phosphor-Phosphor-Doppelbindung synthetisiert ⁽³⁾:



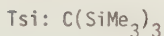
Über weitere Doppelbindungssysteme, die nicht den gewohnten Vorstellungen entsprechen, wurde in der Literatur berichtet.

Neben der kinetischen Stabilisierung reaktiver Spezies vermögen sterisch anspruchsvolle Substituenten auch das konformative Verhalten zu beeinflussen. 1968 konnten Kessler und Rundel zeigen, daß geeignet substituierte aromatische Disulfide und Diselenide temperaturabhängige NMR-Spektren geben ⁽⁴⁾. Kürzlich wurde in unserem Arbeitskreis das sterisch äußerst anspruchsvolle Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid dargestellt ⁽⁵⁾:



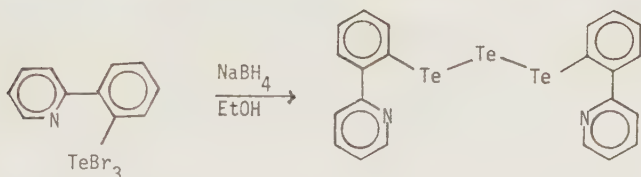
Neben einer vollständigen Charakterisierung einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung gelang erstmals mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie die Bestimmung der Rotationsbarriere in einem Ditellurid ⁽⁶⁾.

1985 erschien eine Publikation über die Synthese eines Diorganyltellurids, dessen Struktur im festen Zustand röntgenographisch ermittelt wurde ⁽⁷⁾:



Diese neuartige Verbindung verdankt ihre Beständigkeit den sehr sperrigen Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen.

1986 wurde ein zweites Diorganyltellurid beschrieben, das bei der Reduktion eines Organyltellurtribromids mit $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$ entsteht ⁽⁸⁾:

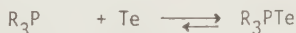


Hier sind hingegen intramolekulare Tellur-Stickstoff-Wechselwirkungen für die Stabilität dieser Verbindung verantwortlich.

In Dismutationsgleichgewichten zwischen Diphosphanen, Ditelluriden und Tellurophosphanen RTePR_2 werden Produkte mit kovalenter Tellur-Phosphor-Bindung bevorzugt gebildet, wenn sperrige Substituenten oder stark elektronenziehende Substituenten an Phosphor gebunden sind ^(9, 10):



Ebenfalls lassen sich im System Tellur/Phosphor Tellurierungs- sowie Detellurierungsgleichgewichte durch Einführung sperriger Substituenten beeinflussen ^(11 - 20):



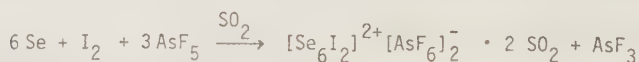
Salzeliminierungsreaktionen bieten weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Tellurophosphanen bzw. Tellurodiphosphanen (5, 20, 21):



Beständige binäre Verbindungen zwischen Tellur und Phosphor wurden ebensowenig charakterisiert wie zwischen den Elementen Selen und Iod bzw. Schwefel und Iod (22-24). Diorganoselenide bzw. -sulfide reagieren mit Iod lediglich zu Charge-Transfer-Addukten, in denen nahezu lineare $\text{Se} \cdots \text{I}-\text{I}$ bzw. $\text{S} \cdots \text{I}-\text{I}$ -Einheiten vorliegen. Als Beispiel sei der Iod-Charge-Transfer-Komplex von Tetrahydroselenophen genannt (25-27):

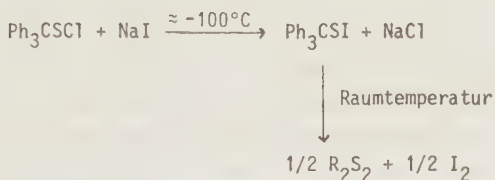


Neben den Charge-Transfer-Komplexen existieren binäre Schwefel/Iod- bzw. Selen/Iod-Kationen, die insbesondere in der Arbeitsgruppe Passmore untersucht wurden. Exemplarisch sei die Darstellung eines Salzes erwähnt, das das 1,4-Diiodcyclohexaselenium-Dikation enthält (28):



Ungeladene Moleküle mit kovalenter Schwefel-Iod-Bindung konnten bislang lediglich bei tiefen Temperaturen IR-spektroskopisch nachgewie-

sen werden (23, 29). Kürzlich wurde von Minkwitz et al. über die röntgenographische Untersuchung des unter Normalbedingungen unbeständigen Triphenylmethylsulfenyljodids berichtet. Das in einer Halogen-austauschreaktion gebildete Triphenylmethylsulfenyljodid zerfällt bei Raumtemperatur zu dem entsprechenden Disulfid und elementarem Iod (30):



In der Stoffklasse der Selenenylhalogenide RSeX gab es bisher nur indirekte Hinweise auf Verbindungen der Art RSeI .

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß das in der präparativen organischen Chemie genutzte "Toshimitsu-Reagens" Diphenyldiselenid/Iod, das bereits seit einiger Zeit im Handel unter dem Namen Phenylselenenyljodid erhältlich ist, zumindest in festem Zustand kein Phenylselenenyljodid ist (31-33).

Die Erkenntnisse der kinetischen Stabilisierung reaktiver Spezies führten zu der Überlegung, daß auch bislang nicht bekannte Halogenide von Elementen der VI. Hauptgruppe mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Substituenten synthetisierbar sein sollten.

2. Aufgabenstellung

Das Konzept der "kinetischen Stabilisierung" ungewöhnlicher Kohlenstoff-Heteroatom- bzw. Heteroatom-Heteroatom-Mehrfachbindungen ist eine bedeutende neue Entwicklung in der Molekülchemie der schwereren Hauptgruppenelemente. Sterisch anspruchsvolle Substituenten erlaubten zum Beispiel die Isolierung von Silenen, Disilenen, Phospha-alkenen und -alkinen, Diphosphenen und Telluroestern (Molekülen mit $C=Si$, $Si=Si$, $C=P$, $C\equiv P$, $P=P$ und $C=Te$ Mehrfachbindungen). Entscheidend ist in jedem Fall, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten Oligomerisierungen erschweren, die zu Spezies mit Element-Element-Einfachbindungen führen würden. Eine Rolle spielt hierbei auch die Destabilisierung von Element-Element-Einfachbindungen der entsprechenden Dimeren und Oligomeren durch sperrige Substituenten an benachbarten Atomen. Die Destabilisierung von Element-Element-Einfachbindungen durch benachbarte extrem sperrige 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppen ist als Phänomen schon seit der Entdeckung des 2,4,6-Tri-tert-butylphenoxy-Radikals bekannt, wurde in der Chemie der Chalkogene aber bisher nicht synthetisch genutzt. Dabei zeigten dynamische NMR-Untersuchungen, daß 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsubstituenten die konformative Beweglichkeit von S-S-, Se-Se- und Te-Te-Bindungen bereits wesentlich einschränken.

Es gelang kürzlich zu zeigen, daß die Lage von Dismutationsgleichgewichten zwischen Ditelluriden $RTeTeR$, Diphosphanen R_2PPR_2 und Tellurophosphanen $RTePR_2$ durch verschieden sperrige Substituenten am Phosphor wesentlich beeinflusst werden kann.

Ausgehend von der Hypothese der sterischen Lenkbarkeit von (2+2)-Dismutationen an Chalkogen-Chalkogen-Bindungen war das Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe sperriger Substituenten an Selen und Tellur neue Molekülverbindungen von $Se(+II)$ und $Te(+II)$ zu synthetisieren. Eine besondere Herausforderung stellte die wohl begründete Auffassung dar, Neutralmoleküle mit Se-I-Bindungen seien nicht existenzfähig.

Dabei wurde angestrebt, Chalkogen-Chalkogen-Bindungen für Dismutationen mit Halogenen sterisch zu aktivieren und die intermolekulare

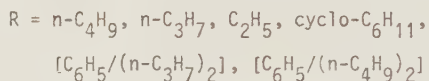
Assoziation entsprechender Selenenyl- und Tellurenylhalogenide zugleich zurückzudrängen.

Die neuen Verbindungen sollten, wenn notwendig mit modernen Trennmethoden, rein isoliert und mit den zur Verfügung stehenden analytischen Verfahren charakterisiert werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Dismutation von (i-Pr)₂P-P(i-Pr)₂ mit C₇H₇Te-Te-C₇H₇

In den sechziger Jahren wurden die ersten Triorganylphosphantelluride durch Umsetzung von Triorganylphosphanen mit Tellur im Arbeitskreis Zingaro dargestellt. Obwohl es sich in Lösung um Gleichgewichtsreaktionen handelt, lassen sich die Phosphantelluride durch Kristallisation rein isolieren (11, 12).



Diese Reaktion ist quantitativ, wenn Tert-butyl-, Isopropyl- oder Dimethylamino-Gruppen an Phosphor gebunden sind (13 - 19).

Mehrere Arbeitsgruppen konnten mit Hilfe der ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie für das System R₃P₂Te/R₃P einen raschen Tellurtransfer bereits bei Raumtemperatur beobachten (13, 18, 19, 34 - 38).



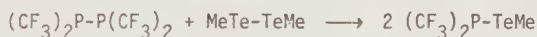
R, R' = Alkyl, Dialkylamino, Aryl

Als Übergangszustand für diesen auf der NMR-Zeitskala raschen Austauschprozeß kann eine hypervalente (10-Te-2) Konfiguration angenommen werden.

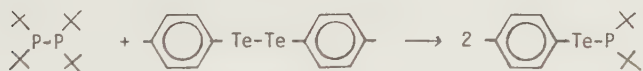
Bei der Tellurinsektion in eine P-P-Bindung unter Bildung einer (P-Te-P)-Einheit wird ebenfalls eine Aquilibrierung beobachtet, wenn man Tetraisopropyldiphosphan mit elementarem Tellur umgesetzt; hingegen verläuft die Tellurinsektion im Falle des sperriger substituerten Tetra-tert-butyldiphosphans quantitativ (19, 20, 39):



Die zu den Phosphantelluriden isomeren Tellurophosphate $\text{R}_2\text{P-TeR}'$ zeigen ähnliche Austauschprozeße. Erst 1979 erschien eine Publikation über die Synthese eines rein isolierten Tellurophosphans. Durch Dismutation von Dimethylditellurid und Tetrakis(trifluoromethyl)diphosphan gelang die Darstellung von Methyltellurobis(trifluoromethyl)phosphan, während Dimethyl(methyltelluro)phosphan wegen einer sehr ungünstigen Gleichgewichtslage nicht rein erhalten werden konnte (9).



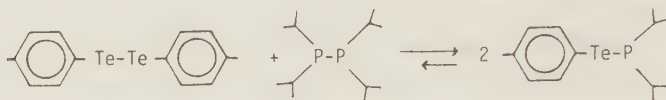
Di-tert-butyl(p-tolyltelluro)phosphan ließ sich durch Umsetzung von Tetra-tert-butyldiphosphan mit Di-p-tolylditellurid in reiner Form darstellen. Seine Beständigkeit verdankt es offenbar der Einführung sperriger tert-Butylgruppen an Phosphor.



Um die Bedeutung sterischer Effekte auf (2+2)-Dismutationen weiter zu untersuchen, wurde Tetraisopropyldiphosphan mit Di-p-tolylditellurid zur Reaktion gebracht (8).

3.1.1. Darstellung von Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan

Durch eine (2+2)-Dismutation von Di-p-tolylditellurid und Tetraisopropyldiphosphan läßt sich die Titelverbindung in Toluol bei 80°C darstellen.



Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man durch Destillation bei 105 - 107°C/0.01 mbar die heteronukleare Komponente in analysenreiner Form als orangerotes Destillat.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt wenige Tage nach der Destillation ein Singulett bei -12.5 ppm (85 %-ige H_3PO_4) für Tetraisopropyldiphosphan, dessen Auftreten nur durch eine Rückdismutation des Tellurophosphans zu erklären ist. Weiterhin findet man für die Titelverbindung ein Signal bei +62.4 ppm. Die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ beträgt 494.8 Hz. Verglichen mit Di-tert-butyl(p-tolyltelluro)phosphan, dessen ^{31}P -Kern bei +93.78 ppm absorbiert, liegt also eine Hochfeldverschiebung vor, die durch eine Winkelverkleinerung am Phosphoratom zu erklären ist, bedingt durch die weniger voluminösen Isopropylgruppen.

Das Protonenresonanzspektrum weist zwischen 1.0 - 1.2 ppm eine komplizierte Signalgruppe auf, die durch die diastereotopen Methylprotonen hervorgerufen wird. Die Methinprotonen treten als Multiplett zwischen 1.75 - 1.95 ppm in Resonanz. Für die p-Tolylgruppe beobachtet man einerseits ein Singulett der Methylprotonen bei 2.04 ppm, andererseits das erwartete AA'BB'-System der Phenylprotonen zwischen 6.7 und 7.8 ppm.

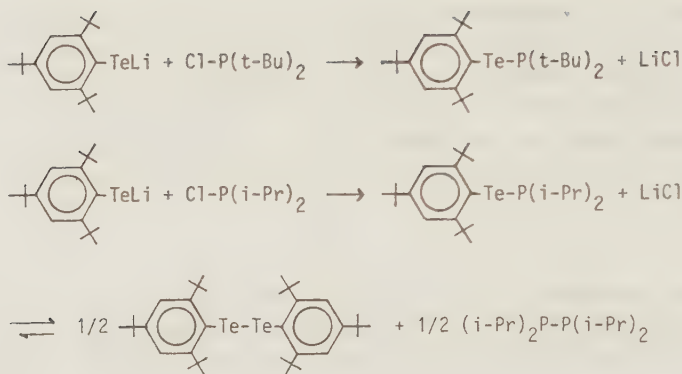
Die im ^{13}C -NMR-Spektrum auftretenden Singuletts bei 137.1 und 130.4 ppm werden den aromatischen Kohlenstoffatomen in para- bzw. meta-Stellung zugeordnet. Dubletts bei 139 ppm und 107 ppm werden durch Kopplungen zwischen Phosphor und den Kohlenstoffatomen in ortho- bzw. ipso-Position hervorgerufen. Die Kopplungskonstanten $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$

und $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ betragen 3.0 Hz und 16.1 Hz. Im aliphatischen Bereich absorbiert die Methylgruppe des Tolyrestes bei 21.2 ppm. Durch die Kopplung der Methin-C-Atome zum ^{31}P -Kern erscheint ein Dublett bei 24.3 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ von 26.8 Hz. Weiterhin findet man zwei Dubletts für die diastereotopen Methylgruppen der Isopropylreste bei 20.8 und 22.15 ppm mit Kopplungskonstanten $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ von 19.0 bzw. 8.1 Hz (40).

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum erscheint ein Dublett bei -234.8 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ von 490.1 Hz, die mit der Kopplungskonstanten aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum sehr gut übereinstimmt. Die Beobachtung der $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ Kopplungskonstanten in den ^{125}Te - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren spricht, gemessen an der NMR-Zeitskala, gegen eine schnelle Austauschreaktion.

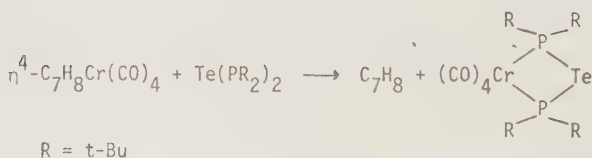
Im Massenspektrum wird der Molpeak mit der erwarteten Isotopenverteilung für $\text{C}_7\text{H}_7\text{TeP}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ bei $m/e = 338$ beobachtet. Aus dem Molekülion wird unter Eliminierung von Propylen und Propylradikalen das Fragment $\text{C}_7\text{H}_7\text{-Te-PH}^{\dagger+}$ mit der Masseneinheit $m/e = 253$ gebildet, das wiederum zu C_7H_7^+ und einem nitrosylanalogen Teilchen $\text{Te=P}^{\dagger+}$ fragmentiert.

Te-P-Bindungen lassen sich neben den schon erwähnten Synthesewegen auch durch Salzeliminierungsreaktionen darstellen. So erhält man Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan und Diisopropyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan durch Umsetzung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenyltellurid mit Chloro-di-tert-butylphosphan bzw. Chloro-diisopropylphosphan, während durch Dismutationsreaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tetra-tert-butylphosphor bzw. Tetraisopropylphosphor die gewünschten Tellurophosphate nicht isoliert werden können (5, 6):



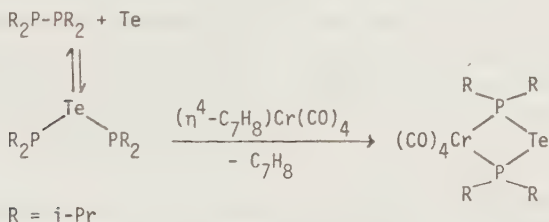
Bemerkenswert ist auch hier die Re-Dismutationsreaktion von Diisopropyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan zu Diphosphan und Di-tellurid, die offenbar durch den voluminösen Rest am Tellur nicht verhindert wird. Anscheinend erhöhen lediglich raumerfüllende oder elektronenziehende Gruppen an Phosphor die Beständigkeit der Tellurophosphate.

Tellurophosphate verfügen über zwei zur Koordination an Übergangsmetalle befähigte Lewisbasefunktionen. Die ersten Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe von Tellurophosphanen wurden im Arbeitskreis Grobe et al. synthetisiert, zunächst 1979 der Chrompentacarbonylkomplex von Bis-trifluormethyl(methyltelluro)phosphan⁽⁴¹⁾. Es folgte 1980 eine weitere Publikation über den entsprechenden Molybdänpentacarbonyl-Komplex⁽⁴²⁾. Ebenfalls 1980 berichtete W.-W. du Mont über ³¹P- und ¹²⁵Te-NMR-Daten von Tricarbonyl-di-tert-butyl(p-tolyltelluro)phosphan-nickel(0) und verglich u.a. die chemischen Verschiebungen in der ¹²⁵Te- und ³¹P-NMR-Resonanz mit den chemischen Verschiebungen von Tetracarbonyl[telluro-bis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0), dem ersten Tellurodiphosphan-Chelatkomplex⁽³⁹⁾.



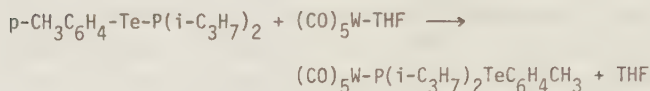
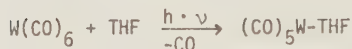
Die ungewöhnliche Hochfeld-Koordinationsverschiebung in der ^{31}P -NMR-Resonanz des Tellurodiphosphan-Chelatkomplexes ($\delta = 32.3$ ppm) im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 85.8$ ppm), ließ zunächst Zweifel an der Koordinationsweise von Tellurobis(di-tert-butylphosphan) aufkommen, da bei der Koordination einzähniger Phosphane über Phosphor an Pentacarbonylchrom oder Tricarbonylnickel ^{31}P -Tieffeld-Koordinationsverschiebungen beobachtet wurden. Es stellte sich die Frage, ob noch zusätzliche Cr-Te-Wechselwirkungen im Vierring berücksichtigt werden sollten. 1985 zeigte die Röntgenstrukturanalyse von Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0) jedoch einen lediglich über die Phosphoratome koordinierenden Chelatliganden ⁽⁴³⁾. Inzwischen sind auch die Molybdän- und Wolfram-Tetracarbonylkomplexe bekannt.

Das sterisch weniger anspruchsvolle Tellurobis(diisopropylphosphan), das im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten steht und äußerst licht- und oxidationsempfindlich ist, ließ sich durch Koordination an eine Tetracarbonylchromakzeptoreinheit in eine bei Raumtemperatur in Lösung und im festen Zustand thermisch beständige Verbindung überführen ⁽²⁰⁾.



Im Hinblick auf das Koordinationsverhalten von Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan war es interessant, die durch Komplexierung veränderten spektroskopischen und reaktiven Eigenschaften zu untersuchen. Als Modellakzeptor diente W(CO)_5 .

3.1.2. Darstellung von Pentacarbonyl-diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphanwolfram(0)

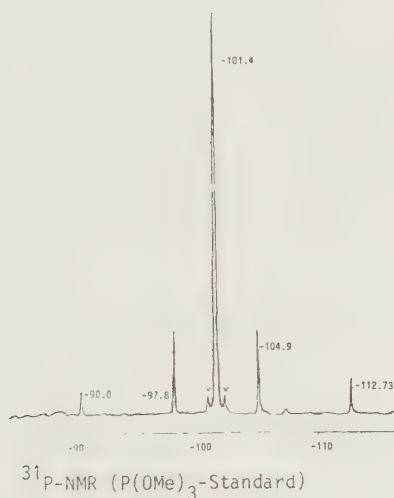


Der zuvor in einer Photoapparatur dargestellte Pentacarbonylwolfram-Tetrahydrofuran-Komplex wird bei Raumtemperatur zu Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und nach mehrmaliger Kristallisation aus n-Pentan erhält man die Titelverbindung als gelbe Kristalle. Der Wolfram-Komplex ist unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff sowohl in Lösung als auch in festem Zustand beständig, gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol und mäßig löslich in n-Pentan.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint eine komplizierte Signalgruppe zwischen 0.55 und 1.25 ppm, die den diastereotopen Methylprotonen der Isopropylgruppe am Phosphor zugeordnet wird. Das Methinproton tritt zwischen 1.65 und 1.95 ppm als Multiplett in Resonanz. Weiterhin absorbieren die Methylprotonen des Tolylrestes bei 1.95 ppm. Die aromatischen Protonen bilden ein AA'BB'-System, das zwischen 6.6 und 7.7 ppm zu beobachten ist.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum findet man ein Dublett bei -83.4 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ von 733.7 Hz. Im Vergleich zu Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan, dessen ^{125}Te -Kern bei -234.8 ppm absorbiert, liegt eine Tieffeldverschiebung vor, die mit der stärker elektronenziehenden Wirkung des metallkoordinierten Phosphors in Einklang steht. Die Te-P-Bindung wird also in Richtung $\text{Te}^{\delta+}/\text{P}^{\delta-}$ polarisiert. Die Kopplungskonstante $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P})$ des Pentacarbonyl-Wolframkomplexes ist größer als die des freien Liganden, was auf den zunehmenden s-Charakter der P-Te-Bindung zurückgeführt wird, bedingt durch die im Komplex am Phosphoratom vorliegende sp^3 -Hybridisierung ⁽⁴⁴⁾.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Pentacarbonyl-diisopropyl(p-tolyltelluro)-phosphanwolfram(0) weist ein Singulett bei 38.6 ppm auf. Die ^1J -Kopplungskonstante von Phosphor und dem NMR-aktiven ^{125}Te -Kern beträgt 735.5 Hz und stimmt mit der aus dem ^{125}Te -NMR-Spektrum gefundenen Kopplungskonstanten sehr gut überein. Weiterhin erscheinen im Spektrum Satelliten, die durch Kopplung zwischen Phosphor und dem Isotop ^{183}W entstehen ($^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 228.8 \text{ Hz}$), das eine natürliche Häufigkeit von 14.4 % und einen Kernspin von $I = 1/2$ besitzt.



Bei einem Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex und Ligand läßt sich wider Erwarten eine Hochfeld-Koordinationsverschiebung feststellen.

Eine Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale nach höherem Feld konnte ebenfalls bei Pentacarbonyl-di-tert-butyl(p-tolyltelluro)phosphanwolfram(0), verglichen mit Di-tert-butyl(p-tolyltelluro)phosphan, beobachtet werden (45). Die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum betragen +80.85 ppm für den Wolframkomplex und +93.8 ppm für den Liganden.

Die Tieffeldverschiebung in der ^{31}P -NMR-Resonanz von Pentacarbonyl-di-tert-butyl(p-tolyltelluro)phosphan-wolfram(0) gegenüber Pentacarbonyl-diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan-wolfram(0) wird durch die Winkelvergrößerung am Phosphor verursacht, bedingt durch die voluminösen tert-Butylgruppen.

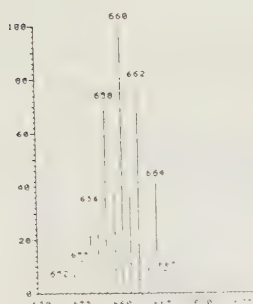
Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint einerseits ein Dublett bei 19.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ von 3.6 Hz, andererseits ein Singulett bei 20.0 ppm für die diastereotopen Methyl-C-Atome der Isopropylgruppe. Das Methyl-C-Atom des Tolylrestes tritt als Singulett bei 21.2 ppm in Resonanz. Durch Kopplung der Methinkohlenstoffatome zum Phosphor wird ein Dublett bei 29.3 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ von 10.3 Hz hervorgerufen. Die Singulett bei 108.9 ppm, 130.8 ppm, 140.0 und 142.0 werden den aromatischen Kohlenstoffatomen in ipso-, meta-, para- und ortho-Stellung zugeordnet. Die Kohlenstoffatome der vier cis-ständigen Carbonylgruppen ergeben durch Kopplung mit Phosphor ein Dublett bei 197.5 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ von 6.0 Hz.

Im Vergleich zu Wolframhexacarbonyl, dessen Kohlenstoffatome bei 192 ppm in Resonanz treten, findet eine Tieffeldverschiebung statt. Die Verschiebung nach tieferem Feld, bezogen auf die Hexacarbonylverbindung, ist ein allgemeiner Trend bei substituierten Carbonylkomplexen, was durch die Zunahme des Verhältnisses σ -Donor/ π -Akzeptor bei der Substitution einer Carbonylgruppe erklärt werden kann ⁽⁴⁶⁾.

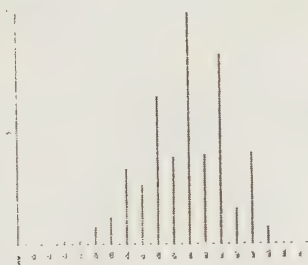
Die zum P-Liganden trans-ständige Carbonylgruppe absorbiert bei 198.9 ppm.

Das in Nujol aufgenommene IR-Spektrum von Pentacarbonyl-diisopropyl-(p-tolyltelluro)phosphan-wolfram(0) zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei Banden bei 2070 cm^{-1} , 1980 cm^{-1} und 1940 cm^{-1} . Für ein Molekülfragment $\text{M}(\text{CO})_5$ mit der Lokalsymmetrie C_{4v} sind das die nach der Gruppentheorie zu erwartenden IR-aktiven Schwingungen, die den Rassen A_1^1 , A_1^2 bzw. E angehören.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 660$.

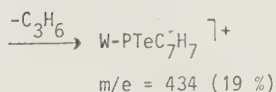
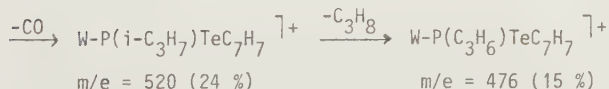
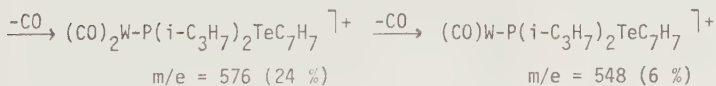
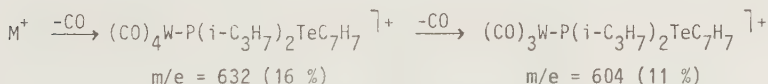


$C_{18}H_{21}TePW_0_5$ (beob.)



$C_{18}H_{21}TePW_0_5$ (ber.)

Die CO-Abspaltungen erfolgen sukzessive aus dem Molekülion unter Bildung der Fragmente $(M^+ - CO)$ bis $(M^+ - 5CO)$, die bei $m/e = 632, 604, 576, 548$ und 520 erscheinen. Es folgt nacheinander die Eliminierung von Propan und Propen, wobei das Fragment $WPtC_7H_7$ bei $m/e = 434$ beobachtet wird.



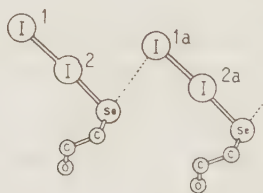
3.2. Dismutation von ArSe-SeAr mit Iod

Nach den bisher geschilderten Beobachtungen werden Verbindungen mit einer Te-P-Einheit bevorzugt durch Einführung sterisch anspruchsvoller oder elektronenziehender Substituenten gebildet.

Ebenso wie im System Tellur/Phosphor sind zwischen Selen und Iod noch keine ungeladenen binären Verbindungen charakterisiert worden ⁽²²⁻²⁴⁾.

Schon seit längerem ist bekannt, daß Iod die Kristallisation von Selen zu katalysieren vermag ⁽⁴⁷⁾. Erst kürzlich berichtete man über die katalytische Wirksamkeit von Iod bei der Bildung verschiedener Polyselenide. Die Darstellung der Polyselenide gelang durch Umsetzung von Natriumselenid, Tetraalkylammoniumhalogeniden und Selen nur in Gegenwart von katalytisch wirksamen Mengen Iod ⁽⁴⁸⁾.

Diorganoselenide reagieren mit Iod lediglich zu Charge-Transfer-Addukten ⁽²⁵⁾. In diesen Verbindungen fungiert das Selenatom als Donor, wobei nahezu lineare I-I-Se Einheiten resultieren. Zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Selenatom und einem weiteren Iodatom der nächsten R_2Se-I_2 -Einheit führen zu Bindungsabständen, die man als secondary bonding bezeichnet. Als Beispiel sei der Iod-Charge-Transfer-Komplex von 1-Oxa-4-selenacyclohexan genannt ⁽⁴⁹⁾:

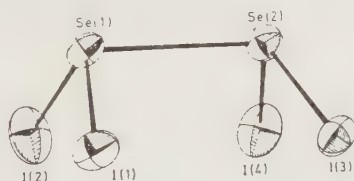


Die I(1)-I(2)-Bindung (295.6 pm) ist gegenüber elementarem Iod (271.5 pm) aufgeweitet. Der Winkel I(1)-I(2)-Se beträgt 174.8°. Der Bindungsabstand Se-I(2) von 275.5 pm übertrifft die Länge der berechneten Se-I-Einfachbindung um 25.5 pm. Weiterhin bestehen Wechselwirkungen zwischen Selen und einem Iodatom der nächsten R_2Se-I_2 -Einheit, wobei

der Abstand von 370.8 pm die Selen-Iod-Einfachbindung bereits um etwa 120 pm überschreitet. Die Winkel I(2)-Se-(I1a) und Se-(I1a)-(I2a) betragen 82.5° und 77.4°.

Die Strukturanalysen der Iod-Charge-Transfer-Komplexe von Tetrahydroselenophen ($C_4H_8Se \cdot I_2$) und 1,4-Diselenan ($C_4H_8Se_2 \cdot 2 I_2$) ergeben ebenfalls aufgeweitete I-I-Bindungslängen (291.4 pm bzw. 287 pm) und fast lineare I-I-Se-Einheiten mit Iod-Selen-Abständen von 276.2 bzw. 282.9 pm. Die intermolekularen Abstände von Selen zu dem Iodatom der nächsten R_2Se-I_2 -Einheit betragen 364 pm bzw. 389 pm (26, 50).

Neben den Charge-Transfer-Addukten existieren kationische Se-I-Spezies, wie beispielsweise $Se_2I_4(Sb_2F_{11})_2$ (51):



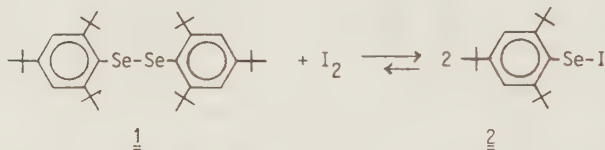
Die Struktur läßt sich als zwei SeI_2^+ -Einheiten beschreiben, die ekliptisch angeordnet sind. Die Se-Se-Bindung von 284.1 pm ist mit dem transannularen Bindungsabstand aus Se_8^{2+} vergleichbar. Gegenüber kristallinem α -Selen ist die Se-Se-Bindungslänge um ungefähr 50 pm aufgeweitet. Die Se-I-Bindungslängen betragen durchschnittlich 244 pm und sind etwas kürzer als die in SeI_3SbF_6 gefundenen Bindungslängen von 251 pm (51 - 53).

Bisher ist in der Literatur über die Charakterisierung ungeladener Moleküle mit kovalenter Iod-Selen-Bindung noch nicht berichtet worden; daher erschien es vielversprechend eine Verbindung mit Se-Se-Bindung sterisch so zu aktivieren, daß bei einer Dismutationsreaktion mit Iod ein Produkt mit Se-I-Bindung begünstigt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Synthese eines ungeladenen Moleküls mit kovalenter Selen-Iod-Bindung durch eine Dismutationsreaktion von elementarem Iod und dem sterisch äußerst anspruchsvollen Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid erreicht werden.

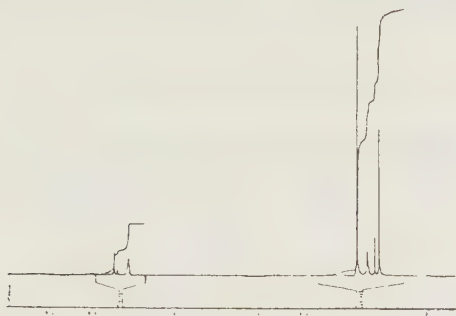
3.2.1. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyljodid (54)

Elementares Iod und Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid, das durch Oxidation von Lithium(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenid mit Sauerstoff erhalten wurde, reagieren bei Raumtemperatur in Toluol unter Dismutation zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyljodid. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man die Titelverbindung durch Kristallisation aus Petrolether 40/60 als anthrazitschwarze Kristalle. 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyljodid ist sehr gut löslich in Benzol und Toluol sowie mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.



Löst man Kristalle von 2 in [D₆]-Benzol, so erscheinen für das Selenenyljodid 2 im ¹H-NMR-Spektrum Signale für die Protonen der ortho- bzw. para-tert-Butylgruppen bei 1.7 ppm bzw. 1.2 ppm und für die aromatischen Protonen bei 7.5 ppm. Neben den Signalen von 2 werden noch Signale der Ausgangskomponente 1 mit 10 - 15 % der Integrale von 2 beobachtet, was nur durch eine Rückdismutation zu erklären ist. Die aromatischen Protonen und die Protonen der ortho- bzw. para-tert-Butylgruppen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid absorbieren bei 7.4 ppm, 1.45 ppm und 1.3 ppm. Das Gleichgewicht ist bereits wenige Minuten nach dem Auflösen von Kristallen in Benzol eingestellt.

Es läßt sich eine Gleichgewichtskonstante für die Dismutation von Diselenid mit Iod zum Selenenyliodid 2 zu etwa 10^2 abschätzen. In Gegenwart von Iod im Überschuß werden nur die Signale des Selenenyliodids 2 beobachtet.



^1H -NMR-Spektrum von 2

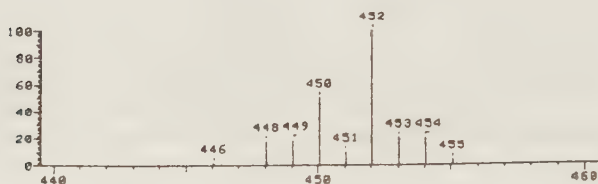
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2 absorbieren die primären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe bzw. der ortho-tert-Butylgruppen bei 31.1 und 33.4 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe bzw. ortho-tert-Butylgruppe treten bei 35.3 und 39.9 ppm in Resonanz. Signale bei 123.7 ppm, 153.5 ppm und 157.7 ppm werden den aromatischen Kohlenstoffatomen in meta-, para- und ortho-Position zugeordnet. Neben den Signalen des Selenenyliodids beobachtet man intensitätsschwache Signale der Ausgangskomponente. Die Kohlenstoffatome von 1 besitzen ähnliche chemische Verschiebungswerte wie die ^{13}C -Kerne des Selenenyliodids, so daß die Signale der primären Kohlenstoffatome der ortho-tert-Butylgruppe und der quartären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe nicht mehr aufgelöst erscheinen. Die Signale von 1 lassen sich folgendermaßen zuordnen:

- 31.4 ppm (primäre Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe);
- 33.4 ppm (primäre Kohlenstoffatome der ortho-tert-Butylgruppe);
- 39.3 ppm (quartäre Kohlenstoffatome der ortho-tert-Butylgruppe);
- 122.6 ppm (meta-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe);
- 150.5 ppm und 156.5 ppm (para- bzw. ortho-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe).

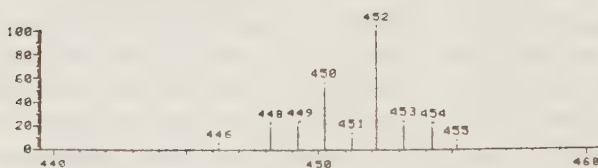
Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt gegenüber Dimethylselenid in $[\text{D}_6]$ -Benzol ein Singulett bei 515.6 ppm für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und ein sehr intensitätsstarkes Singulett (verglichen mit dem Signal der Ausgangskomponente) bei 517.6 ppm für das Selenenyljodid.

Löst man Kristalle von 2 in Cyclopentan, so beobachtet man im UV/VIS-Spektrum eine schwache Absorption für Iod bei 538 nm.

Im Massenspektrum stimmt die Isotopenverteilung des Molpeaks von 2 bei $m/e = 452$ mit der berechneten Isotopenverteilung exakt überein.



$\text{C}_{18}\text{Se}_1\text{I}_1\text{H}_{29}$ (ber.)

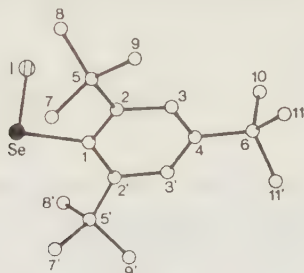


$\text{C}_{18}\text{Se}_1\text{I}_1\text{H}_{29}$ (beob.)

Ein charakteristischer Zerfallsweg für Organylselenenylhalogenide und auch für Tellurenyl- und Sulfenylhalogenide, wie wir später noch sehen werden, ist die Bildung der Diselenide, Ditelluride und Disulfide. So erscheint in diesem Massenspektrum bei höheren Verdampfungstemperaturen eine Signalgruppe mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 650$ für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid. Die Intensität des Moleküls bei $m/e = 650$ nimmt mit steigender Verdampfungstemperatur zu. Die Massen bei $m/e = 326$, $m/e = 269$ und $m/e = 213$ werden den Fragmenten $(t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeH}^+)$, $(t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^+)$ und $(t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+)$ zugeordnet.

3.2.1.1. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyl-iodid

In der folgenden Abbildung ist die Struktur von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyl-iodid im Kristall ohne Wasserstoffatome wiedergegeben:



Die Verbindung enthält eine kovalente Iod-Selen-Einfachbindung mit einem Abstand von $d(\text{Se-I}) = 252.9 \text{ pm}$. Die Summe der Kovalenzradien beträgt $d(\text{Se-I}) = 250 \text{ pm}$, so daß der hier angegebene Wert von 252.9 pm sehr gut den Erwartungen für eine Selen-Iod-Einfachbindung entspricht⁽⁵⁵⁾. In Passmores kationischen Spezies wie $\text{Se}_2\text{I}_4^{2+}$ oder SeI_3^+ sind etwas kürzere Selen-Iod-Bindungslängen von im Durchschnitt 244 pm bzw. 251 pm gefunden worden.

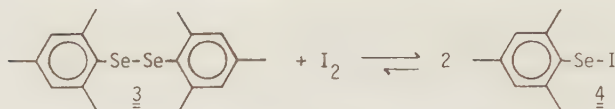
In festem Zustand liegt das Selenenyl-iodid 2 monomer mit gewinkelter C-Se-I-Einheit (97.5°) vor.

Im Gegensatz zu den erwähnten Iod-Charge-Transfer-Addukten der Dior-ganoselenide, die durch intermolekulare Iod-Selen-Wechselwirkungen Kettenstrukturen besitzen, zeigt das Selenenyl-iodid 2 keinerlei "sekundäre" Iod-Selen-, Selen-Selen- oder Iod-Iod-Kontakte.

Der Se-C(1)-Abstand (194.1 pm) im Selenenyl-iodid 2 entspricht der Summe der Kovalenzradien (194 pm). Die C-C-Abstände und Bindungswinkel im Phenylring liegen im Bereich von $138.3 \text{ pm} - 140.9 \text{ pm}$ bzw. $116.6 - 122.8^\circ$. Die Arylseleno-Einheit zeigt für 2,4,6-tri-tert-butylphenylsubstituierte Verbindungen typische Abweichungen von der Planarität⁽⁵⁶⁾.

Um zu prüfen, ob auch ein sterisch weniger anspruchsvolles Diselenid mit Iod unter Bildung eines ungeladenen Moleküls mit Se-I-Bindung reagiert, wurde Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid und Iod in einer Dismutationsreaktion umgesetzt.

3.2.2. Darstellung von 2,4,6-Trimethylphenylselenenyliodid



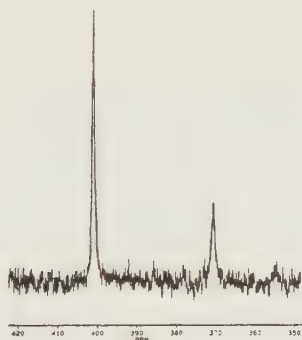
Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid und Iod werden bei Raumtemperatur mehrere Stunden in Petrolether 40/60 gerührt. Die Kristallisation aus Petrolether 40/60 bei -14°C liefert schwarze Kristalle, die kurzzeitig unter vermindertem Druck getrocknet werden. Die Substanz gibt korrekte elementaranalytische Daten für eine Verbindung der Zusammensetzung C₉H₁₁SeI. Diese Verbindung verliert im Gegensatz zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid unter vermindertem Druck rasch Iod. Die Kristalle sind gut löslich in Benzol und Toluol und mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der in [D₆]-Benzol gelösten Kristalle zeigen, verglichen mit den spektroskopischen Ergebnissen des vorhergehenden Versuches, ebenfalls Signale der Ausgangskomponente 3 und des Dismutationsproduktes 4.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 2,4,6-Trimethylphenylselenenyliodid 4 absorbieren die Protonen der para- bzw. ortho-Methylgruppen bei 1.96 ppm bzw. 2.45 ppm und die aromatischen Protonen bei 6.59 ppm.

Neben den Signalen des Selenenyliodids 4 werden noch Signale für Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid beobachtet. Aus den Integralen läßt sich berechnen, daß zu etwa 75 % das Selenenyliodid 4 im Dismutationsgleichgewicht vorliegt. Die Protonen der para- bzw. ortho-Methylgruppen und die aromatischen Protonen von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid treten bei 2.02 ppm, 2.32 ppm und 6.66 ppm in Resonanz.

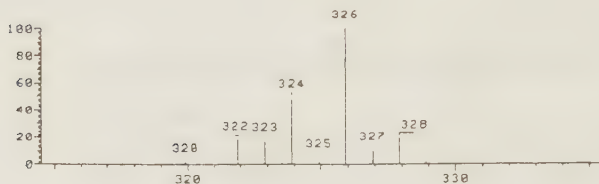
Im ^{77}Se -NMR-Spektrum lassen sich zwei Singulettts mit unterschiedlichen Intensitäten bei 369 ppm und 400 ppm beobachten, die den Selenatomen von 3 bzw. 4 zugeordnet werden.



Auch hier wurden die nach der Kristallisation aus Petrolether erhaltenen Kristalle in $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst und (gegen Dimethylselenid in $[\text{D}_6]$ -Benzol) vermessen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen Signale des Selenenylidids 4 und mit geringerer Intensität Signale der Ausgangskomponente 3. Die Kohlenstoffatome der para- und ortho-Methylgruppen von 4 treten bei 20.99 ppm und 24.6 ppm in Resonanz. Die Singulettts bei 129.0 ppm, 141.5 ppm und 145.3 ppm werden den aromatischen Kohlenstoffatomen in meta-, para- und ortho-Position zugeordnet. Das Kohlenstoffatom der para-Methylgruppe von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid absorbiert ebenso wie das des Selenenylidids 4 bei 20.99 ppm, so daß nur ein breites Singulett beobachtet wird. Separierte Signale findet man hingegen für die ^{13}C -Kerne der ortho-Methylgruppen bei 24.4 ppm und für die aromatischen Kohlenstoffatome in meta-, para- und ortho-Stellung bei 128.7 ppm, 139.2 ppm und 143.9 ppm.

Das Massenspektrum zeigt den Molpeak von 2,4,6-Trimethylphenylselenenyliodid mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 326$.



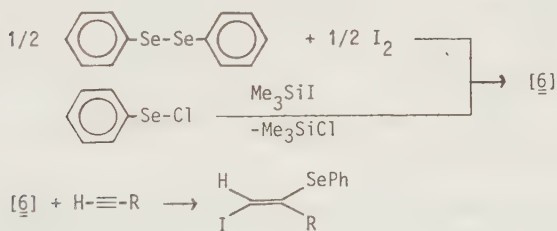
$C_9H_{11}SeI$ (ber.)



$C_9H_{11}SeI$ (beob.)

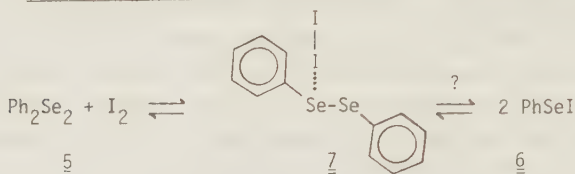
Unter Abspaltung von Iod wird das Fragment $Me_3C_6H_2Se^+$ der Masse $m/e = 199$ gebildet, aus dem unter Eliminierung von Selen das Fragment $Me_3C_6H_2^+$ der Masse $m/e = 119$ entsteht. Auch läßt sich bei höherer Massenzahl das Molekölion von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid bei $m/e = 398$ beobachten, wobei es sich nicht um eine Verunreinigung handelt, sondern um das typischerweise beim Verdampfungsprozeß im Massenspektrometer von Selenenylhalogeniden gebildete Diselenid (s.a. die Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid aus 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid (S. 22)). Weitere Massen bei $m/e = 254$ und $m/e = 127$ werden den Fragmentionen I_2^+ bzw. I^+ zugeordnet.

Nach den bisherigen Ergebnissen geben sterisch anspruchsvolle Diselenide mit Iod Dismutationsgleichgewichte. Die gebildeten Arylselenenyl-iodide lassen sich durch ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren neben den Diseleniden nachweisen. Diesen Ergebnissen steht das Reagens Diphenyldiselenid/Iod ("Toshimitsu-Reagens"), das von Toshimitsu 1982 bei der cyclisierenden C-C-Verknüpfung von 1.5 Dienen eingesetzt wurde, und das bereits seit einiger Zeit im Handel bei Aldrich unter dem Namen Phenylselenenyljodid erhältlich ist, gegenüber (31, 32, 57). Ergänzend sei erwähnt, daß Organylselenenylhalogenide häufig für die organische Synthese genutzt werden. So erschien 1985 eine Publikation über die Iodoselenierung von 1-Hexin unter Bildung von (E)-1-Iodo-2-phenylseleno-1-hexen, dessen Synthese durch Umsetzung von 1-Hexin mit dem Produkt aus Phenylselenenylchlorid und Trimethyljodsilan gelang (58):



Das in der Literatur beschriebene ^{13}C -NMR-Spektrum, der durch Umsetzung von Diphenyldiselenid mit Iod bzw. von Phenylselenenylchlorid mit Trimethyljodsilan erhaltenen Lösung, zeigte keine separaten Signale für eine ungeladene molekulare Spezies Ph-Se-I und des Redismutationsproduktes Ph_2Se_2 . Dies steht im Gegensatz zu den spektroskopischen Ergebnissen der Dismutationsgleichgewichte von sterisch anspruchsvollen Diseleniden mit Iod. Daher war es interessant, das "Toshimitsu-Reagens" im Hinblick auf Gleichgewichtseinstellungen näher zu untersuchen.

3.2.3. Untersuchung des Systems Diphenyldiselenid/Iod: Kein Phenylselenenyliodid, sondern ein cyclischer Charge-Transfer-Komplex (33)



Diphenyldiselenid und Iod werden mehrere Stunden in Petrolether 40/60 bei Raumtemperatur gerührt. Die Kristallisation bei -14°C liefert rötlich-schwarz glänzende Kristalle, die nur kurzzeitig unter vermindertem Druck getrocknet werden. Die Substanz gibt korrekte elementaranalytische Daten für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeI}$. Nach ca. 1 - 2 h Trocknen unter vermindertem Druck verlieren die Kristalle allmählich etwas Iod. So wird verständlich, daß die Substanz bisher nur "fast rein" erhalten wurde (32, 57, 58).

Die in CDCl_3 gelösten Kristalle geben im ^1H -NMR-Spektrum Signale zwischen 6.8 ppm und 8.0 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der durch Umsetzung von Diphenyldiselenid mit Iod im Verhältnis 1 : 1 erhaltenen Lösung zeigt, wie schon in der Literatur beschrieben, drei Signale bei 128.8 ppm, 129.3 ppm und 133.1 ppm. Es treten keine separaten Signale für eine molekulare Spezies 6 auf. Hingegen ließen sich bei den Umsetzungen sterisch gehinderter Diselenide mit Iod die Dismutationsprodukte u.a. in den ^{13}C -NMR-Spektren nachweisen (S. 21, 25). Für Diphenyldiselenid erhält man im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Singuletts bei 127.7 ppm, 129.2 ppm und 131.5 ppm. Gibt man zu Diphenyldiselenid 0.5 Äquivalente Iod, so erscheinen drei Singuletts bei 128.2 ppm, 129.2 ppm und 132.4 ppm, deren ^{13}C -Werte zwischen den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Diphenyldiselenid und den in der Literatur angegebenen ^{13}C -Werten liegen. Weitere Verschiebungsänderungen lassen sich beobachten, wenn man Diphenyldiselenid mit einem Überschuß an Iod versetzt. In keinem Fall er-

scheinen separate Signale für das Reaktionsprodukt. Auch führen Tieftemperaturmessungen von Diphenyldiselenid mit Iod in Chloroform weder zu signifikanten Signalverbreiterungen noch zu einer Aufspaltung der Signale, wie die folgenden Abbildungen zeigen:



^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$
(2 : 1) bei -30°C



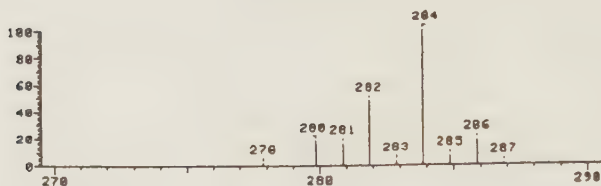
^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$
(1 : 1) bei -30°C

In den ^{77}Se -NMR-Spektren von $\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (1 : 1) und Ph_2Se_2 treten je nach Lösungsmittel folgende Verschiebungen auf:

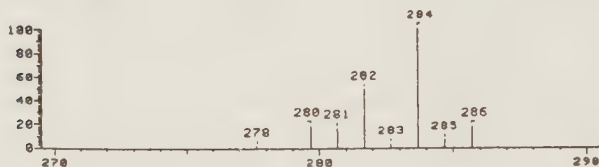
	$\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (1 : 1)	Ph_2Se_2
CDCl_3	: 485.3 ppm (s)	463.2 ppm (s)
$[\text{D}_6]$ -Benzol	: 477.7 ppm (s)	460.4 ppm (s)
$\text{CH}_3\text{CN}/[\text{D}_6]$ -Benzol (3 : 1):	470.4 ppm (s)	456.4 ppm (s)

Es lassen sich keine separaten Signale für das Dismutationsprodukt und Diphenyldiselenid beobachten, im Gegensatz zu den ^{77}Se -NMR-spektroskopischen Ergebnissen der Dismutationsgleichgewichte von sterisch gehinderten Diseleniden mit Iod (S. 22, 25).

Das Massenspektrum der rötlich-schwarz glänzenden Kristalle zeigt das Molekulation von C_6H_5SeI mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 284$.



PhSeI (ber.)



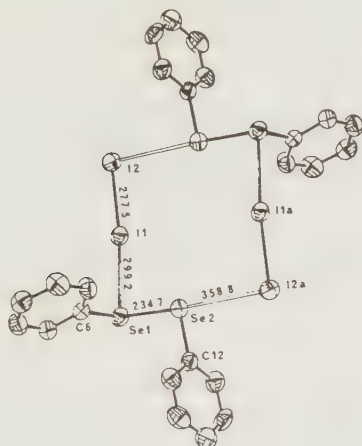
PhSeI (beob.)

Bei höherer Massenzahl erscheint eine Signalgruppe von Diphenyldiselenid bei $m/e = 314$. Unter Abspaltung von Selen wird das Fragment Ph_2Se^+ der Masse $m/e = 234$ gebildet. Weiterhin treten Fragmente von I_2^+ , $PhSe^+$, I^+ und $C_6H_5^+$ bei $m/e = 254, 157, 127$ und 77 auf. Der Basispeak ist $254 (I_2^+)$.

Aufgrund dieser Befunde kann in Lösung einerseits ein sich, gemessen an den NMR-Zeitskalen, schnell einstellendes Dismutationsgleichgewicht zwischen $\underline{5}/I_2$ und $\underline{6}$ vorliegen, andererseits auch ein aus dem Diselenid mit Iod gebildeter Charge-Transfer-Komplex.

3.2.3.1. Röntgenstrukturanalyse des Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Komplexes

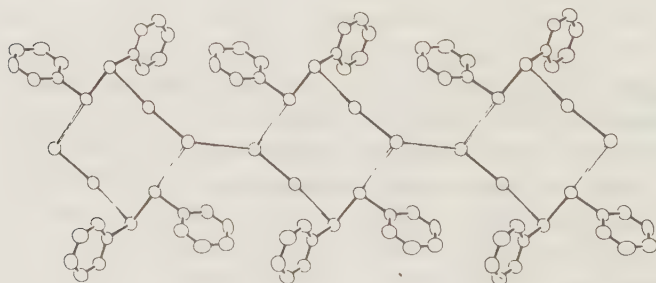
Die Röntgenstrukturanalyse der aus Petrolether kristallin erhaltenen Verbindung zeigt zweifellos kein Phenylselenenyliodid 6, sondern einen cyclischen Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Komplex, der in folgender Abbildung wiedergegeben ist:



Zwei Diphenyldiselenid-Moleküle und zwei Diiod-Moleküle bilden einen leicht gewellten Achtring, in dem die Winkel nahezu 90° und 180° betragen. Die Se-Se-Bindungen (234.7 pm) und I-I-Bindungen (277.5 pm) sind gegenüber Diphenyldiselenid (229 pm) bzw. elementarem Iod (271.5 pm) aufgeweitet^(59,60). Die Bindungswinkel C6-Se1-Se2 und C12-Se2-Se1 betragen 104.3° und 98.4° . Diphenyldiselenid koordiniert ein Diiod-Molekül, wobei ein Selenatom als Donor gegenüber einem Iodatomb fungiert. Die Selen-Iod-Kontakte (299.2 pm) sind etwa 50 pm länger als die Se-I-Einfachbindung in 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid. Eine nahezu quadratische Anordnung resultiert durch zusätzliche Kontakte zwischen dem anderen Selenatom des Diphenyldiselenid-Moleküls

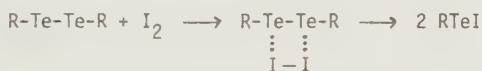
und einem Iodatome der nächsten $R_2Se_2-I_2$ -Einheit; in diesem Fall übernimmt das Selenatom die Rolle des Akzeptors. Hier wird die Länge der Se-I-Einfachbindung um etwa 100 pm überschritten, so daß Kernabstände des "secondary bonding" erreicht werden, wie sie auch bei Iod-Charge-Transfer-Komplexen von Diorganoseleniden oder bei der Kettenstruktur des thermochromen Tetramethyldistibans gefunden wurden ⁽⁶¹⁾. Derartige Wechselwirkungen bestehen auch zwischen den Molekülen von elementarem Iod (350 pm) und zwischen den Ketten des grauen Selens (344 pm); die Struktur des Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Komplexes stellt hierzu eine bemerkenswerte heteronukleare Variante dar. Durch die intermolekularen "side-on" Kontakte im Achtring erfolgt eine L-förmige Anordnung eines Diphenyldiselenid- und eines Iod-Moleküls, wie sie auch bei den Halogenen und Interhalogenen Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , IBr (in festem Zustand) und auch bei der Intercalationsverbindung $(Te_2)_2(I_2)$ zu beobachten ist ⁽⁶²⁻⁶⁴⁾. Im Fall von $(Br_2)_2$ wurden MO-Berechnungen durchgeführt und die intermolekularen "side-on"-Kontakte durch Wechselwirkungen zwischen einem unbesetzten σ^* -Orbital eines Brom-Moleküls und besetzten π - und π^* -Orbitalen des nächsten Brom-Moleküls erklärt ⁽⁶²⁾.

Neben den erwähnten Wechselwirkungen zwischen Selen und Iod bestehen außerdem noch zusätzliche Iod-Iod-Kontakte (412.7 pm) zwischen den Ecken-Iodatomen (I_2 , I_{2a}), so daß eine Kette von Quadraten im Kristall gebildet wird:



Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse von 7 in Lösung, das Auftreten des Molekülions von C_6H_5SeI bei $m/e = 284$ im Massenspektrum und die chemischen Reaktionen mit dem Reagens " C_6H_5SeI " schließen die Bildung einer reaktiven Spezies C_6H_5SeI nicht aus. Möglicherweise finden scrambling-Reaktionen von 5/ I_2 , 6 und 7 in Lösung statt. Die Struktur des cyclischen Diselenid-Iod-Charge-Transfer-Addukts im Kristall zeigt einen leicht gewellten Achtring mit Winkeln von etwa 90° und 180° , so daß eine nahezu quadratische Anordnung von zwei Diselenid- und zwei Diiod-Molekülen mit aufgeweiteten Se-Se-Bindungen und I-I-Bindungen vorliegt. Diese Anordnung stellt bereits den Primärschritt einer 2+2-Dismutation von Se-Se-Bindungen mit I-I-Bindungen dar.

Über den Mechanismus von (2+2)-Dismutationsreaktionen existieren unterschiedliche Vorstellungen ⁽⁶⁵⁾. Eine Überlegung geht von der Bildung eines viergliedrigen planaren Übergangszustandes aus ⁽⁶⁶⁾:

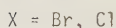
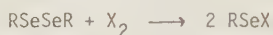


Sicherlich muß die im Rahmen dieser Arbeit gefundene achtgliedrige Anordnung des cyclischen Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Adduktes als Modell für die intermediär auftretende Spezies bei Bildung heteronuklearer Verbindungen bzw. homonuklearer unsymmetrisch substituierter Verbindungen in Dismutationsreaktionen diskutiert werden.

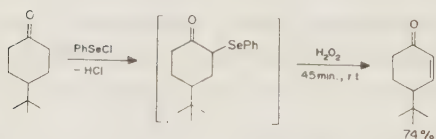
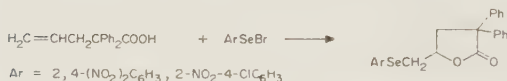
Wie schon mehrmals erwähnt, reagieren Diorganoselenide mit Iod unter Bildung von Charge-Transfer-Addukten. P. Laur berichtete kürzlich über die verringerte Tendenz zur Bildung dieser Komplexe durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten an Selen ⁽⁶⁷⁾. Diese Befunde stehen mit den hier gewonnenen Ergebnissen in Einklang, da die sterisch anspruchsvollen Diselenide (s. S. 20, 24) mit Iod unter Bildung von Molekülen mit Se-I-Bindungen reagieren, deren tatsächlich erster Vertreter 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde (s. S. 23).

3.3. Dismutation von ArSe-SeAr mit Chlor und Brom

Im Gegensatz zu den Organylselenenyliodiden sind Organylselenenylbromide bzw. -chloride schon lange bekannt. Eine gängige Methode zur Darstellung der Selenenylbromide bzw. -chloride ist die Umsetzung von Diorganyldiseleniden mit Brom bzw. Chlor^(65, 68-70):

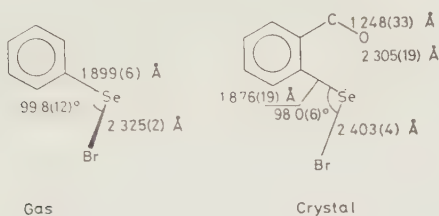


Selenenylhalogenide werden in der präparativen organischen Chemie u.a. zur Darstellung von Lactonen, cyclischen Ethern, α,β -ungesättigten Ketonen oder Aldehyden eingesetzt^(69, 71-74):



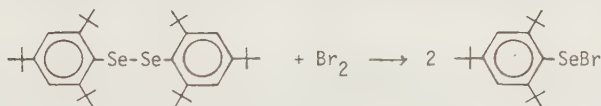
Erwähnenswert sind auch die durch Elektronen- bzw. Röntgenbeugung charakterisierten Strukturen von Phenylselenenylbromid und 2-Formylphenylselenenylbromid, da das Bromatom im Phenylselenenylbromid mit einem Winkel von 69° über der vom aromatischen Ring aufgespannten Ebene steht, während das 2-Formylphenylselenenylbromid im Kristall eine planare Struktur aufweist, die sowohl durch intramolekulare

Wechselwirkungen zwischen dem Bromatom und der in ortho-Stellung vorhandenen Aldehydgruppe als auch durch intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall erklärt werden kann (76):



Im Rahmen dieser Arbeit ließen sich 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid und 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid durch Umsetzungen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Brom bzw. Chlor darstellen. Die Selenenylhalogenide wurden durch ^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -NMR-Spektren sowie Massenspektren charakterisiert.

3.3.1. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid



Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und Brom werden in Toluol bei 60°C 1 h gerührt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion nahezu quantitativ abgelaufen (NMR-spektroskopischer Befund). Die rot-violette Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen. Die Kristallisation bei -14°C aus Petrolether 40/60 liefert rot-violette Nadeln, die bei 128°C schmelzen und die eine korrekte analytische Zusammensetzung besitzen. In den gängigen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Methylenchlorid ist die Titelverbindung gut löslich.

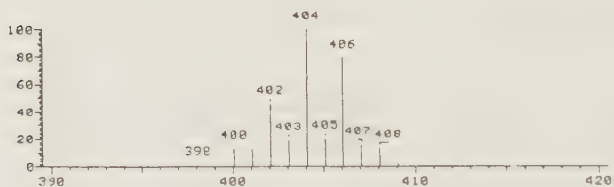
Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Singulett bei 1.2 ppm und 1.7 ppm beobachtet, die den Protonen der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen zu-

geordnet werden. Die aromatischen Protonen treten bei 7.56 ppm in Resonanz.

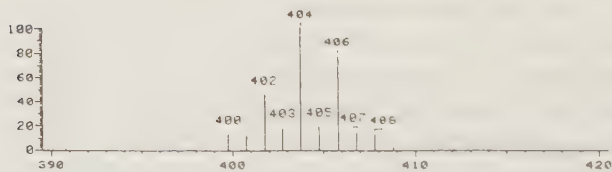
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid absorbieren die primären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe bzw. ortho-tert-Butylgruppe bei 31.03 ppm und 33.63 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen werden bei 35.3 ppm und 39.84 ppm beobachtet. Weitere Singulets bei 123.6 ppm, 154.43 ppm und 158.03 ppm lassen sich den Kohlenstoffatomen in meta-, para- und ortho-Stellung zuordnen.

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid in $[\text{D}_6]$ -Benzol/Toluol zeigt gegenüber Dimethylselenid in $[\text{D}_6]$ -Benzol ein Singulett bei 845.5 ppm. Diese Tieffeldverschiebung gegenüber Dimethylselenid liegt in einem für Selenenylbromide typischen Bereich ⁽⁷⁷⁾.

Im Massenspektrum erscheint der Molpeak von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 404$.



$\text{C}_{18}\text{Se}_1\text{Br}_1\text{H}_{29}$ (ber.)



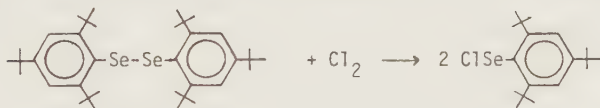
$\text{C}_{18}\text{Se}_1\text{Br}_1\text{H}_{29}$ (beob.)

Unter Eliminierung von Isobuten entsteht das Fragmention $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeBr}^{\text{I}+}$ der Masse $m/e = 348$. Durch darauffolgende Abspaltungen von Brom und Isobuten werden die Fragmente $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^{\text{I}+}$ und $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^{\text{I}+}$ der Massen $m/e = 269$ bzw. $m/e = 213$ erzeugt. Die Signalgruppen bei $m/e = 326$, 255 und 309 werden den Fragmentionen $\text{t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeH}^{\text{I}+}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Se}^{\text{I}+}$ und $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^{\text{I}+}$ zugeordnet.

Weiterhin läßt sich im Massenspektrum eine Signalgruppe bei $m/e = 650$ von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid beobachten. Die Intensität dieser Signalgruppe nimmt mit steigender Verdampfungstemperatur zu. Die Bildung von Diseleniden im Massenspektrometer ist ein für Selenenylhalogenide typischer Zerfallsweg (s. S. 22, 26).

Die als KBr-Preßling vermessene Substanz zeigt im IR-Spektrum bei 280 cm^{-1} eine Bande, die der Valenzschwingung Se-Br zugeordnet wird.

3.3.2. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid

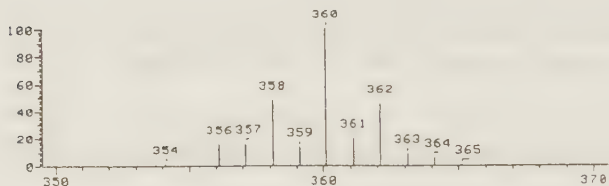


In eine Lösung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in Toluol wird bei Raumtemperatur langsam Chlor eingeleitet. Der Fortgang der Reaktion läßt sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kontrollieren. Nach ungefähr 15 Minuten erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch Signale für das Reaktionsprodukt. Die braunrote Reaktionslösung wird unter verminderstem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Petrolether 40/60 umkristallisiert. Die Titelverbindung wird in analysenreiner Form als braunrote Kristalle in einer Ausbeute von 81 % erhalten.

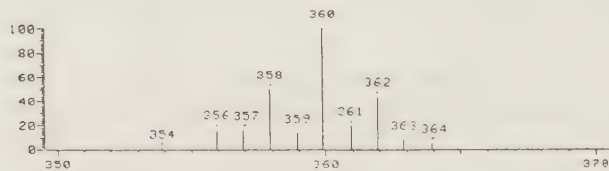
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid erscheinen Signale bei 1.2 ppm und 1.66 ppm, die den Protonen der para- und ortho-tert-Butylgruppen zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen absorbieren bei 7.6 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die primären Kohlenstoffatome der para- und ortho-tert-Butylgruppen bei 31.02 ppm und 33.3 ppm in Resonanz. Die quartären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen werden bei 35.43 ppm und 39.3 ppm beobachtet. Die im aromatischen Bereich auftretenden Singulets bei 123.99 ppm, 155.09 ppm und 159.16 ppm lassen sich den Kohlenstoffatomen in meta-, para- und ortho-Stellung zurechnen.

Im Massenspektrum stimmt die Isotopenverteilung des Moleküls von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid bei $m/e = 360$ exakt mit der berechneten Isotopenverteilung überein.

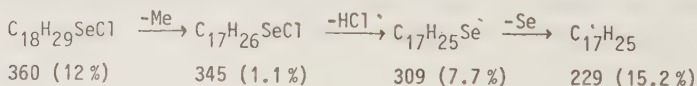


$\text{C}_{18}\text{Se}_1\text{Cl}_1\text{H}_{29}$ (ber.)



$\text{C}_{18}\text{Se}_1\text{Cl}_1\text{H}_{29}$ (beob.)

Unter Abspaltung einer Methylgruppe wird das Fragment $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{SeCl}^+$ der Masse $m/e = 345$ gebildet. Durch weitere Eliminierungen von HCl und Se lassen sich die Fragmente $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^+$ und $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$ bei $m/e = 309$ bzw. $m/e = 229$ beobachten:



Die Massen bei $m/e = 324, 265, 253$ und 213 werden den Fragmentationen $C_{18}H_{28}Se^{\cdot+}$, $C_{14}H_{17}Se^{\cdot+}$, $C_{13}H_{17}Se^{\cdot+}$ und $C_{10}H_{13}Se^{\cdot+}$ zugeordnet. Auch läßt sich, wie schon bei den vorgestellten Selenenylhalogeniden beobachtet, im Massenspektrum eine Signalgruppe des entsprechenden Diselenids nachweisen. Das Molekölion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-diselenid erscheint mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 650$.

Das IR-Spektrum der als KBr-Preßling vermessenen Substanz zeigt bei 370 cm^{-1} eine Bande der Selen-Chlor-Valenzschwingung.

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum (15.28 MHz , Me_2Se , $[\text{D}_8]\text{-Toluol}$) von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ zeigt ein Signal bei 976 ppm , während dieselbe Probe im 57.24 MHz -Spektrum (Me_2Se , $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$) zwei Signale im Verhältnis $3:1$ bei 981.0 ppm und 980.8 ppm aufweist.



^{77}Se -NMR-Spektrum (15.28 MHz)

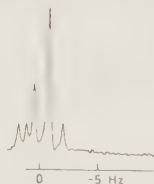


^{77}Se -NMR-Spektrum (57.24 MHz)

Das Auftreten der beiden Signale im 57.24 MHz -Spektrum der zweifelsfrei analysenreinen Substanz (s. Elementaranalyse, ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren und das Massenspektrum) in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ läßt sich durch einen Isotopeneffekt erklären. Die Intensität der beiden beobachteten Signale

entspricht der natürlichen Häufigkeit der Chlorisotope. Das schwerere Isotopomer $C_{18}H_{28}^{77}Se^{37}Cl$ tritt bei höherem Feld in Resonanz, wobei die Isotopenverschiebung 0.2 ppm bzw. 12 Hz beträgt.

Ein $^{35}/^{37}Cl$ -Isotopeneffekt wurde ebenfalls in der ^{195}Pt -Resonanz von $PtCl_6^{2-}$ beobachtet. Auch hier absorbierte das schwerere Isotopomer bei höherem Feld. Weiterhin ließen sich in hochaufgelösten ^{77}Se -NMR-Spektren von Bis(trifluormethyl)diselenid und Dimethyldiselenid sogar Selenisotope nachweisen, wobei ebenfalls mit steigender Masse des Selenisotops Hochfeldverschiebungen beobachtet wurden. In der folgenden Abbildung ist das 1H -entkoppelte ^{77}Se -NMR-Spektrum von Dimethyldiselenid wiedergegeben; die Intensität der Signale entspricht der natürlichen Häufigkeit der Selenisotope (78 - 81).

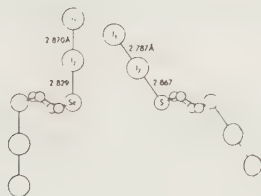


3.4. Dismutation von $ArS-SAr$ mit Iod und Brom

In der Stoffklasse der Monohalogensulfane ist bislang noch kein unter Normalbedingungen beständiges Sulfenyliodid nachgewiesen worden, hingegen sind mehrere Publikationen über Sulfenylchloride bzw. -bromide erschienen, die wie die Selenenylhalogenide durch Umsetzung von Disulfiden mit Chlor bzw. Brom zugänglich sind (82, 83).

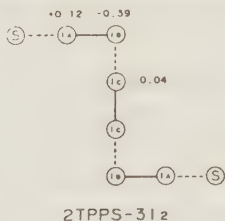
Ein ungeladenes Molekül mit kovalenter Schwefel-Iod-Bindung wurde im Arbeitskreis Minkwitz et al. bei -100°C schwingungsspektroskopisch untersucht. Das bis -70°C beständige Triphenylmethylsulfenyljodid ließ sich durch Halogenaustausch von Triphenylmethylsulfenylchlorid mit Natriumiodid bei tiefen Temperaturen darstellen ⁽²⁹⁾. Seit kurzem liegt eine (noch unveröffentlichte) Röntgenstrukturanalyse vor ⁽³⁰⁾.

Diorganosulfide geben wie Diorganoselenide mit Iod nur Charge-Transfer-Addukte ⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾. Auch in den Iod-Charge-Transfer-Addukten der Diorganosulfide liegen lineare $\text{I}\cdots\text{S}$ -Einheiten vor. Als Beispiel sei der Iod-Charge-Transfer-Komplex von 1,4-Dithian erwähnt, in dem der Winkel (I1-I2-S) 178° beträgt. Die Schwefel-Iod-Kontakte (286.7 pm) sind etwa 50 pm länger als der erwartete Bindungsabstand einer kovalenten Schwefel-Iod-Bindung. Die I-I-Bindung (278.7 pm) ist gegenüber elementarem Iod (271.5 pm) aufgeweitet. Ein Vergleich der Iod-Charge-Transfer-Addukte von 1,4-Dithian und 1,4-Diselenan zeigt, daß die Schwefel-Iod-Wechselwirkungen schwächer sind als die zwischen Selen und Iod. Der I-I-Abstand (279 pm) im Iod-Charge-Transfer-Addukt von 1,4-Dithian ist kürzer als der beim 1,4-Diselenan $d(\text{I-I}) = 287\text{ pm}$. Offenbar nimmt die Iod-Iod-Bindungslänge bei stärkerer Wechselwirkung zwischen dem Chalkogen und Iod zu. Die folgende Abbildung zeigt die Iod-Charge-Transfer-Addukte von 1,4-Diselenan und 1,4-Dithian ^(50,86).



Erwähnenswert ist auch die ¹²⁹I-Mößbauer Untersuchung eines Iod-Charge-Transfer-Komplexes von Triphenylphosphinsulfid, dessen Struktur 1968 röntgenographisch ermittelt wurde ⁽⁸⁷⁾. In Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten zeigt das Mößbauer-Spektrum Sig-

nale für drei unterschiedliche Iodatome (I_A , I_B , I_C) (88). Das an Schwefel koordinierende Iodatom weist eine positive Ladungsverteilung auf, während für die Iodatome I_B und I_C negative Ladungsdichten berechnet wurden:



Auch in diesem Charge-Transfer-Komplex liegt eine nahezu lineare S-I-I-Einheit vor.

In dem System Schwefel/Iod sind neben den Iod-Charge-Transfer-Komplexen kationische Spezies, wie beispielsweise S_6IMF_6 ($M = As, Sb$), $[(S_7I)_2I](SbF_6)_3 \cdot 2 AsF_3$ und $S_2I_4(AsF_6)_2$, bekannt (89 - 91); hingegen konnte ein ungeladenes Molekül mit kovalenter Schwefel-Iod-Bindung unter Normalbedingungen noch nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Selenenyliodide erschien die Darstellung eines Sulfenyliodids durch Umsetzung des sterisch äußerst anspruchsvollen Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfids mit Iod sehr vielversprechend.

3.4.1. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid mit Iod

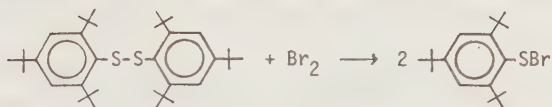


Eine Lösung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid in Toluol wird bei Raumtemperatur mit Iod versetzt und 30 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit läßt sich im Massenspektrum lediglich die Ausgangsverbin-

nung nachweisen. Auch werden nur Signale der Ausgangsverbindung im Massenspektrum nach eintägiger Umsetzung bei 40°C registriert. In Übereinstimmung mit den massenspektrometrischen Ergebnissen treten im Protonenspektrum Signale der Ausgangsverbindung Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid auf.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde versucht das Sulfenyliodid durch eine Halogenaustauschreaktion zu synthetisieren. Die Darstellung der erforderlichen Ausgangsverbindung 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid gelang im Rahmen dieser Arbeit in nahezu quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid mit Brom.

3.4.2 Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid

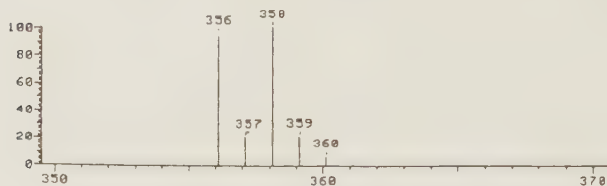


Die Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid gelingt in nahezu quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid und Brom in Toluol bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der rotbraune Rückstand aus Petrolether 40/60 umkristallisiert. Die Titelverbindung erhält man in analysenreiner Form als rotbraune Kristalle, die in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol sehr gut löslich sind.

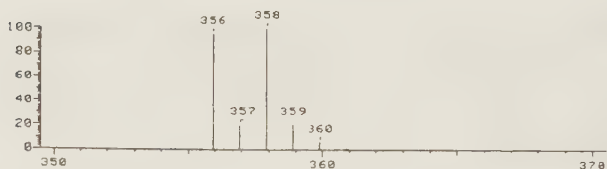
Im ^1H -NMR-Spektrum von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid absorbieren die Protonen der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen bei 1.18 ppm bzw. 1.7 ppm und die aromatischen Protonen bei 7.55 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die primären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen bei 31.0 ppm und 33.3 ppm in Resonanz. Die quartären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen lassen sich bei 35.4 ppm und 39.3 ppm beobachten. Die Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes erscheinen bei 124 ppm (meta- C_{Ar}), 130 ppm (ipso- C_{Ar}), 155.1 ppm (para- C_{Ar}) und 159.2 ppm (ortho- C_{Ar}).

Das Massenspektrum zeigt den Molpeak in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung für ArSBr bei $m/e = 358$.



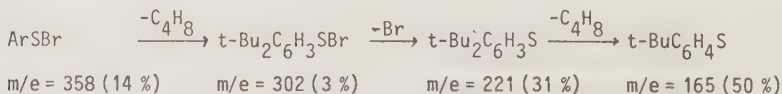
$\text{C}_{18}\text{S}_1\text{Br}_1\text{H}_{29}$ (ber.)



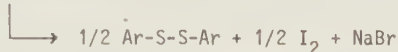
$\text{C}_{19}\text{S}_1\text{Br}_1\text{H}_{29}$ (beob.)

Die im Massenspektrum beobachteten Fragmentationen bei $m/e = 302$ und 221 werden aus dem Molekülion unter Abspaltung von Isobuten und Brom gebildet. Die darauffolgende Eliminierung von Isobuten führt zu dem Fragmention $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{S}^+$ der Masse $m/e = 165$. Weitere Signale bei $m/e = 278$ und 263 werden den Fragmentionen ArSH^+ und $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{S}^+$ zugeordnet. Ähnlich wie in den Massenspektren der Selenenylhalogenide, in denen Signale der entsprechenden Diselenide auftreten, läßt sich hier das Molekülion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid nachweisen. Die Intensität dieser Signalgruppe nimmt mit steigender Verdampfungstemperatur zu. Als Basispeak tritt $57 (\text{C}_4\text{H}_9)$ auf.

Fragmentierungsschema (EI, 70 eV, 50°C)

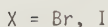
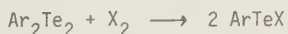


Ar =



Die eingeschlagenen Reaktionswege zur Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenyljodid zeigen, daß trotz Einführung des sterisch äußerst anspruchsvollen 1,3,5-Tri-tert-butylphenyl-Restes an Schwefel die Bildung einer Molekülverbindung mit kovalenter Schwefel-Iod-Bindung nicht begünstigt wird.

1959 ist in der Literatur als erstes Tellurenylhalogenid 2-Naphthyltellurenyliodid beschrieben worden ⁽⁹²⁾. Die in den folgenden Jahren synthetisierten Aryltellurenylbromide und -iodide sind in den gängigen Lösungsmitteln größtenteils schwerlöslich, so daß NMR-spektroskopische Untersuchungen bislang nicht durchgeführt wurden ^(93, 94).



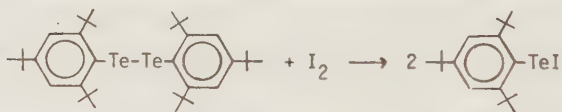
Die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen läßt vermuten, daß sie nicht als monomere ArTeX-Einheiten, sondern - über Halogenidbrücken verknüpft - in polymerer Form vorliegen.

Die weiteren in der Literatur erwähnten Aryltellurenylhalogenide werden durch Carbonylgruppen in ortho-Stellung des Aromaten stabilisiert, wobei intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Tellur und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe bestehen ^(95, 96).

In diesem Zusammenhang sollten ebenfalls Thioharnstoffkomplexe wie $\text{PhTeSC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ und $\text{PhTeSC}(\text{NH}_2)_2\text{Br}$ Beachtung finden ^(97 - 99).

Durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid, das erstmals im Arbeitskreis W.-W. du Mont dargestellt wurde ^(5, 6), mit Brom bzw. Iod gelang im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenylbromid bzw. -iodid. Beide Tellurenylhalogenide sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Petrolether 40/60 gut löslich, so daß erstmals die Charakterisierung von "einfachen" Aryltellurenylhalogeniden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie erfolgen konnte.

3.5.1. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid



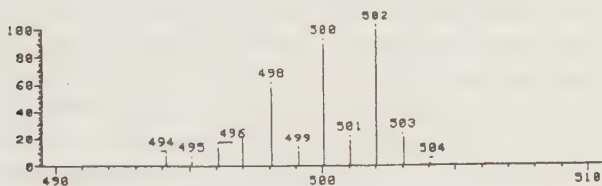
Die Darstellung der Titelverbindung gelingt durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und Iod in Toluol bei Raumtemperatur. Da sich bereits nach 1 h die Ausgangsverbindung im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr nachweisen läßt, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen. Die Kristallisation aus Petrolether 40/60 liefert das gewünschte Produkt in analysenreiner Form als grüne, nadelförmige Festschubstanz in einer nahezu quantitativen Ausbeute. Die Verbindung ist sehr gut löslich in Benzol und Toluol sowie mäßig löslich in Petrolether 40/60.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenliodid erscheinen zwei Signale bei 1.2 ppm und 1.73 ppm, die den Protonen der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen treten bei 7.54 ppm in Resonanz.

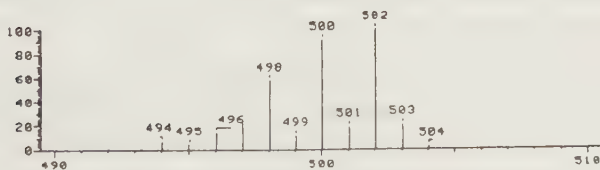
Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die primären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen bei 31.3 ppm und 34.6 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen lassen sich bei 35.2 ppm und 40.6 ppm beobachten. Weitere Signale bei 122.8 ppm, 153.3 ppm und 159.3 ppm werden den aromatischen Kohlenstoffatomen in meta-, para- und ortho-Stellung zugeordnet.

Das bei 94.73 MHz aufgenommene ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt gegenüber Di-p-tolylditellurid in $[\text{D}_6]$ -Benzol ein Signal bei +734 ppm.

Im Massenspektrum erscheint mit korrekter Isotopenverteilung der Molpeak von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenliodid bei $m/e = 502$.



$\text{C}_{18}\text{Te}_1\text{I}_1\text{H}_{29}$ (beob.)

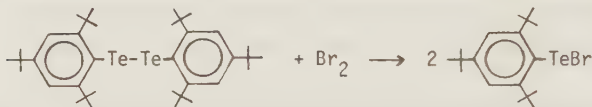


$\text{C}_{18}\text{Te}_1\text{I}_1\text{H}_{29}$ (ber.)

Die Fragmentierung aus dem Molekülion erfolgt unter gleichzeitiger Abspaltung von Iod und Isobuten, so daß im Massenspektrum das Frag-

ment $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}^{\dagger+}$ der Masse $m/e = 319$ beobachtet wird. Die weitere Eliminierung von Isobuten führt zu einer Fragmentation $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Te}^{\dagger+}$ der Masse $m/e = 263$. Die Signale bei $m/e = 245, 229, 173, 131$ und 91 lassen sich den Fragmentionen $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2^{\dagger+}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^{\dagger+}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}^{\dagger+}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^{\dagger+}$ und $\text{C}_7\text{H}_7^{\dagger+}$ zuordnen. Als Basispeak tritt 57 ($t\text{-Bu}$) auf. Bei höherer Verdampfungstemperatur erscheint der Molpeak von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ditellurid bei $m/e = 746$ (vergleiche hierzu die Massenspektren der Selenenyl- und Sulfenylhalogenide).

3.5.2. Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyltellurenylbromid

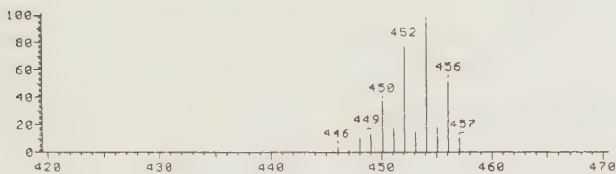


Eine Lösung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ditellurid in Toluol wird bei -14°C langsam mit Brom versetzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit läßt man die blaue Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel ohne Wärmezufuhr unter vermindertem Druck. Die Kristallisation aus Petrolether 40/60 liefert bei -14°C die Titelverbindung als grüne, nadelförmige Substanz, die in Benzol und Toluol sehr gut löslich ist. Bei Raumtemperatur zersetzt sich das Tellurenylbromid in Lösung allmählich unter Abscheidung von elementarem Tellur. Im festen Zustand ist die Titelverbindung bei -14°C mehrere Monate haltbar.

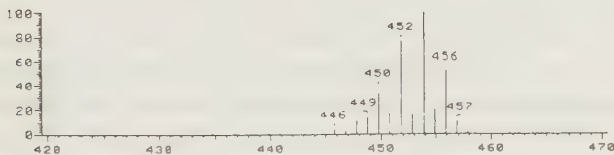
Das ^1H -NMR-Spektrum der in $[\text{D}_6]$ -Benzol gelösten Kristalle zeigt im aliphatischen Bereich zwei Signale bei 1.2 ppm und 1.73 ppm, die den Protonen der para- bzw. ortho-*tert*-Butylgruppen zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen absorbieren bei 7.63 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die primären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-*tert*-Butylgruppen bei 31.3 ppm und 34.9 ppm in Resonanz. Die entsprechenden quartären Kohlenstoffatome erscheinen bei 35.2 ppm und 40.8 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome in meta-, para- und ortho-Stellung lassen sich bei 122.8 ppm, 153.9 ppm und 159.7 ppm beobachten.

Im Massenspektrum tritt das Molekülion in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung für $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeBr}$ bei $m/e = 454$ auf.



$\text{C}_{18}\text{Te}_1\text{Br}_1\text{H}_{29}$ (ber.)



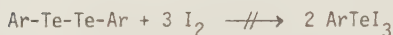
$\text{C}_{18}\text{Te}_1\text{Br}_1\text{H}_{29}$ (beob.)

Aus dem Molekülion wird unter gleichzeitiger Abspaltung von Isobuten und Brom das Fragmention $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}^+$ der Masse $m/e = 319$ gebildet, das wiederum unter Eliminierung von Isobuten zu $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Te}^+$ fragmentiert. Wie im Massenspektrum des Tellurenyliodids erscheint auch hier bei höheren Verdampfungstemperaturen das Molekülion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid bei $m/e = 746$. Weitere tellurhaltige Fragmentionen werden nicht beobachtet.

Neben den eben erwähnten Dismutationsreaktionen interessierte die Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit einem Überschuß bzw. Unterschluß an Iod im Hinblick auf die Darstellung eines Tellurenyltriiodids und auf eventuell ablaufende intermolekulare Austauschreaktionen.

3.5.3. Reaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Iod

3.5.3.1. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 3



Ar = 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl

In der Literatur sind verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Organyltellurtrihalogeniden beschrieben worden, u.a. die Reaktion von Ditelluriden mit Halogenen im Überschuß (92, 100).

Wird Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit einem Überschuß Iod in Toluol bei Raumtemperatur 12 h gerührt, so scheidet sich allmählich elementares Tellur ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck läßt sich weder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch noch massenspektrometrisch das gewünschte 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurtriodid nachweisen. Bei dieser Reaktion entsteht 2,4,6-Tri-tert-butyljodbenzol, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei 1.26 ppm, 1.7 ppm und 7.52 ppm erscheinen. Weiterhin findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenjodid bei 1.2 ppm, 1.73 ppm und 7.54 ppm. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak des Tellurenjodids bei $m/e = 502$ auch ein Signal von 2,4,6-Tri-tert-butyljodbenzol bei $m/e = 372$.

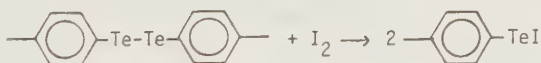
Offensichtlich verhindert die voluminöse 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppe des zunächst gebildeten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenjodids die Oxidation des zweiwertigen Tellurs mit Iod zu einem beständigen Aryltellurtriodid. Läßt man die angegebenen Komponenten 1 Woche bei Raumtemperatur rühren, so erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch die Signale von 2,4,6-Tri-tert-butyljodbenzol.

3.5.3.2. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 0.5

Gibt man zu Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid in $[D_6]$ -Benzol 0.5 Äquivalente Iod und läßt 20 Minuten bei Raumtemperatur rühren, so erscheinen nach dieser Zeit im 1H -NMR-Spektrum sowohl Signale von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid als auch von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid bei 1.2 ppm, 1.72 ppm, 7.54 ppm, 1.3 ppm, 1.5 ppm und 7.4 ppm. Das Auftreten der separaten Signale schließt eine schnelle intermolekulare Austauschreaktion zwischen Ditellurid, Iod und Tellurenyliodid aus.

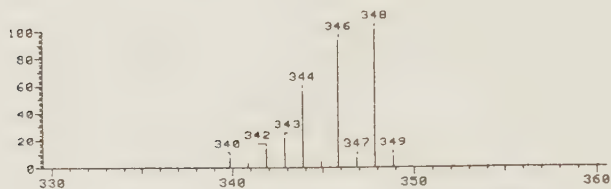
Wie bereits erwähnt, sind die bisher synthetisierten Tellurenylhalogenide fast ausnahmslos in den gängigen Lösungsmitteln schwer löslich. Nur durch Einführung eines sperrigen Restes am Tellur erhält man offenbar monomere $R_{Te}X$ -Einheiten. Durch die Umsetzung von Di-p-tolylditellurid mit Iod wird ebenfalls ein schwer lösliches Tellurenyliodid erhalten, dessen Darstellung im folgenden beschrieben wird.

3.5.4. Darstellung von p-Tolyltellurenyliodid

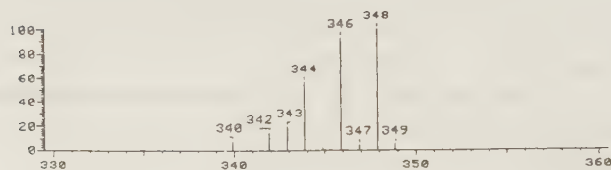


Zu einer Lösung von Di-p-tolylditellurid in Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Iod in Toluol gegeben. Nach der Zugabe des Iods fällt ein roter Niederschlag aus, der nach elementaranalytischen Daten vermutlich sowohl das gewünschte Tellurenyliodid als auch p-Tolyltellurtriiodid enthält. Die Titelverbindung gewinnt man in analysenreiner Form durch Kristallisation aus der Mutterlauge bei $-30^{\circ}C$. Die tiefrot violette Festsubstanz ist anschließend in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Benzol, Toluol oder Petrolether 40/60 außerordentlich schwer löslich.

Das Massenspektrum von p-Tolyltellurenyliodid zeigt das MolekÜlion mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 348$.



$C_7TeI_1H_7$ (ber.)



$C_7TeI_1H_7$ (beob.)

Unter Abspaltung von Iod und Tellur aus dem MolekÜlion entstehen die Fragmentionen $C_7H_7Te^+$ und $C_7H_7^+$ der Massen $m/e = 221$ und 91 . Ein weiteres tellurhaltiges Fragment bei $m/e = 312$ wird von $(C_7H_7)_2Te^+$ hervorgerufen.

Wie auch in den Massenspektren der bisher vorgestellten Tellurenyl-, Sulfenyl- und Selenenylhalogenide die MolekÜlionen der entsprechenden Ditelluride, Disulfide und Diselenide beobachtet werden konnten, erscheint hier ebenfalls bei höheren Verdampfungstemperaturen eine Signalgruppe von Di-p-tolylditellurid bei $m/e = 438$. Die Signale bei $m/e = 254$, 127 und 182 werden den Fragmentionen I_2^+ , I^+ und $(C_7H_7)_2^+$ zugeordnet. Als Basispeak tritt 91 (C_7H_7) auf.

3.6. Versuche zur Durchführung neuer Substitutionsreaktionen an Se- und Te-Halogen-Bindungen

Es stellte sich die Frage, ob das leicht zu handhabende 2,4,6-Tert-butylphenyltellurenyliodid ein gutes Startmaterial für Salz-Eliminierungsreaktionen ist. Es ist beispielsweise bisher noch nicht gelungen Cyclopentadienyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Tellurs zu synthetisieren, während in der Gruppe der Chalkogenide Verbindungen wie Bis(pentamethylcyclopentadienyl)sulfid bzw. disulfid beschrieben worden sind⁽¹⁰¹⁾. Analoge Selenverbindungen sind nicht bekannt; lediglich über Phenyl(pentamethylcyclopentadienyl)selenid wurde kürzlich berichtet, das durch Umsetzung von Lithiumpentamethylcyclopentadienid mit Phenylselenenylchlorid erhalten wurde⁽¹⁰²⁾. Der Zugang zu der Verbindung Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diselenid sollte durch Umsetzung von Lithiumpentamethylcyclopentadienid mit Selen(I)-bromid erreicht werden.

3.6.1. Umsetzung von Lithiumpentamethylcyclopentadienid mit Selen(I)-bromid



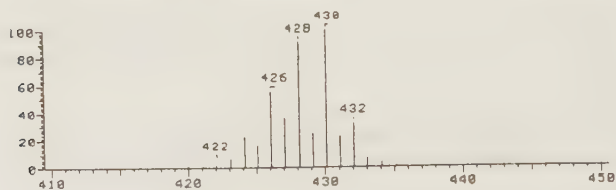
$$n = 2, 3, 4$$

Zu einer Lösung von Pentamethylcyclopentadien in Diethylether wird bei -78°C langsam n-Butyllithium getropft. Nach 6 h Reaktionszeit bei dieser Temperatur läßt man die Reaktionslösung noch weitere 12 h bei Raumtemperatur rühren. Zu der nun vorliegenden weißen Suspension wird Selen(I)-bromid bei -10°C gegeben und das Reaktionsgemisch nach der Zugabe noch 12 h bei Raumtemperatur belassen, anschließend filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Durch Aufnahme des Rückstandes in n-Pentan und nochmalige Filtration wird der fein verteilte Niederschlag an Lithiumbromid fast vollständig abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein

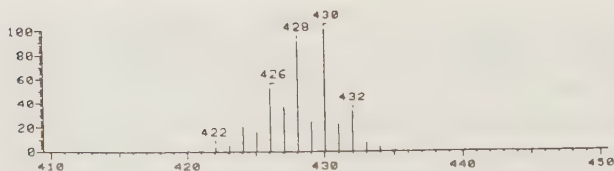
rotes Öl zurück, das nach massenspektrometrischen und ^{77}Se -NMR-spektroskopischen Untersuchungen neben dem gewünschten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diselenid auch die entsprechenden Tri- und Tetraselenide enthält.

Durch Kristallisation bei -14°C aus n-Pentan lassen sich selbst nach mehreren Monaten die genannten Produkte nicht rein isolieren. Auch führen Sublimations- und Destillationsversuche bei 10^{-2} mbar und kontinuierlich steigenden Badtemperaturen zu keiner Trennung der drei Verbindungen. Ebenso wenig erhält man die Di-, Tri- und Tetraselenide in analysenreiner Form durch präparative HPLC an einer Nucleosil-Säule mit n-Heptan als Laufmittel, hierbei erfolgt immerhin eine ungefähr 70 %ige Anreicherung der jeweiligen Komponente.

Das Massenspektrum zeigt die Molekülionen mit korrekter Isotopenverteilung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)di-, tri- und tetraselenid bei $m/e = 430$, 508 und 588. Im folgenden ist das Isotopenmuster von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diselenid wiedergegeben:



$\text{C}_{20}\text{Se}_2\text{H}_{30}$ (beob.)



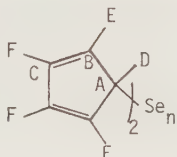
$\text{C}_{20}\text{Se}_2\text{H}_{30}$ (ber.)

Die Signalgruppen bei $m/e = 373$, 350, 295 und 215 werden den Fragmentionen $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Se}_3^+$, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Se}^+$, $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Se}_2^+$ und $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Se}^+$ zugeordnet. Weitere selenhaltige Fragmente werden nicht beobachtet.

Das bei 15.3 MHz aufgenommene ^{77}Se -NMR-Spektrum weist gegenüber Dimethylselenid in $[\text{D}_8]$ -Toluol fünf Signale bei 524.8 ppm, 546.2 ppm, 628.0 ppm, 639.8 ppm und 697.6 ppm auf. Ein Vergleich der ^{77}Se -NMR-chemischen Verschiebungen von Dialkylpolyseleniden $\text{R-Se}_m\text{-R}$ mit den hier synthetisierten Polyseleniden führt zu folgender Zuordnung ⁽¹⁰³⁾:

R-Se-Se-R	$\delta = 524.8 \text{ ppm (s)}$
$\begin{matrix} \alpha & \beta & \alpha \\ \text{R-Se-Se-Se-R} \end{matrix}$	$\delta = 628.0 \text{ ppm (s), (Se-}\alpha\text{)}$ $\delta = 639.8 \text{ ppm (s), (Se-}\beta\text{)}$ Die Intensität der beiden Signale beträgt ungefähr 2 : 1.
$\begin{matrix} \alpha & \beta & \beta & \alpha \\ \text{R-Se-Se-Se-Se-R} \end{matrix}$	$\delta = 546.2 \text{ ppm (s), (Se-}\alpha\text{)}$ $\delta = 697.6 \text{ ppm (s), (Se-}\beta\text{)}$ Die Intensität der beiden Signale ist nahezu gleich.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der drei Bis(pentamethylcyclopentadienyl)polyselenide



$$n = 2, 3, 4$$

weist für die Kohlenstoffatome (C_D) der Methylgruppen Signale bei 17.6 ppm, 18.0 ppm und 18.8 ppm auf. Ebenfalls separate Signale werden für die α -Kohlenstoffatome (C_A) bei 62.0 ppm, 63.6 ppm und 64.7 ppm beobachtet. Die β - und γ -Kohlenstoffatome (C_B , C_C) der drei Polyselenide absorbieren bei 134.6 ppm, 135.4 ppm, 135.6 ppm, 137.6 ppm, 137.9 ppm und 139.1 ppm. Aufgrund der sehr ähnlichen Verbindungstypen lassen sich für die Kohlenstoffatome (C_E , C_F) der Methylgruppen lediglich drei Signale bei 10.5 ppm, 11.0 ppm und 11.2 ppm auflösen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt separate Signalgruppen für die Methylprotonen Me_D , Me_E und Me_F , wobei auch innerhalb der Gruppen hier nicht alle Signale aufgelöst erscheinen (es werden 9 Signale für die drei Polyselenide erwartet).

Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren läßt sich entnehmen, daß die Bis(pentamethylcyclopentadienyl)polyselenide weder fluktuieren noch η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Strukturen besitzen. Für Bis(pentamethylcyclopentadienyl)sulfid bzw. -disulfid konnte ebenfalls kein fluktuierendes Verhalten nachgewiesen werden.

Der Zugang zu Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tellurid ist wegen der geringen Stabilität der Dihalogenide von Tellur TeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die nur in der Gasphase nachgewiesen werden konnten, äußerst eingeschränkt (104 - 107). Das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid schien zur Darstellung einer Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindung des Tellurs eine geeignete Ausgangsverbindung zu sein. Die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid ist im folgenden beschrieben.

3.6.2. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$

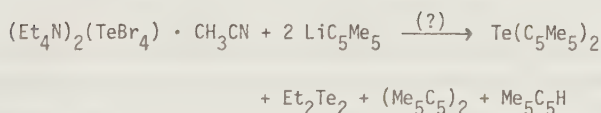
Lithiumpentamethylcyclopentadienid und 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid werden in Petrolether 40/60 bei -78°C umgesetzt. Die zunächst grüne Reaktionslösung färbt sich bei Raumtemperatur rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

Im Massenspektrum treten mit Isobutan als Stoßgas Molekülionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid bei $m/e = 747$ und 503 auf. Das gewünschte Produkt mit der Massenzahl $m/e = 511$ wird nicht beobachtet. Weitere Signale bei $m/e = 137$ und 271 werden den Molekülionen von Pentamethylcyclopentadien und Bis(pentamethylcyclopentadien) zugeordnet.

Offensichtlich führt der nucleophile Angriff von Lithiumpentamethylcyclopentadienid an der Te-I-Bindung zu einer Redoxreaktion unter Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und Bis(pentamethylcyclopentadien).

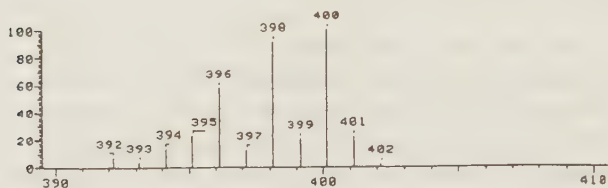
Die lediglich in der Gasphase nachgewiesenen Tellurdihalogenide TeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) lassen sich in Form von Addukten, wie z.B. mit Thioharnstoff, isolieren (97 - 99). 1985 wurde von S. Pohl, W. Saak und B. Krebs über die Stabilisierung von Tellurdihalogeniden mit Halogenidionen als Liganden berichtet. In den synthetisierten Tetrahalogenotelluraten(II) TeX_4^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ist Tellur(II) quadratisch planar von Halogenatomen koordiniert (108, 109). Zur Darstellung von Verbindungen der Art $\text{Te}(\text{Me}_5\text{C}_5)_2$, $\text{Te}(\text{OR})_2$ und $\text{Te}(\text{NR}_2)_2$, die bislang in der Literatur noch nicht beschrieben wurden, sollte Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat als Startmaterial fungieren. Über die Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen wird im folgenden berichtet.

3.6.3. Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat(II) mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid

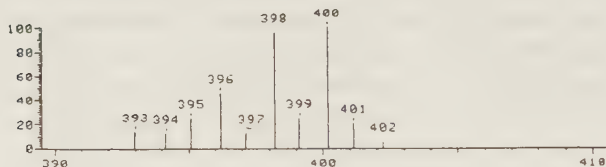


Zu einer Suspension von Lithiumpentamethylcyclopentadienid in Diethylether wird bei Raumtemperatur Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat gegeben. Nach drei Tagen wird der in dieser Zeit ausgefallene braune Niederschlag abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Die gelbe Reaktionslösung und der Rückstand werden massenspektrometrisch untersucht. Hiernach enthält lediglich der braune Rückstand die ge-

suchte Verbindung Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tellurid. Im Massenspektrum tritt der Molpeak von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tellurid mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/e = 400$ auf:



C₂₀H₃₀Te (ber.)



C₂₀H₃₀Te (beob.)

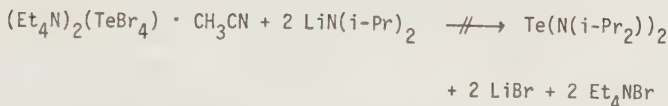
Unter Abspaltung einer Pentamethylcyclopentadienylgruppe entsteht das Fragment $\text{Me}_5\text{C}_5\text{-Te}^+$ der Masse $m/e = 265$. Ein weiteres Signal bei $m/e = 270$ wird dem Fragmentation $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2^+$ zugeordnet.

Nur in einem übersteuerten Massenspektrum und bei höheren Verdampfungstemperaturen von etwa 180°C läßt sich das Molekülion von Diethylditellurid bei $m/e = 314$ beobachten, das wahrscheinlich während des Verdampfungsvorganges gebildet wird, da im Massenspektrum von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat ebenfalls bei höheren Verdampfungstemperaturen das Molekülion von Diethylditellurid erscheint.

Die Isolierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tellurid gelingt weder durch eine Sublimation im Vakuum von 0.02 mbar und kontinuierlich steigenden Badtemperaturen noch durch Aufnahme des braunen Rückstandes in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Acetonitril oder Methylenchlorid; es erfolgt vielmehr eine Zersetzung, wobei elementares Tellur ausfällt.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen und die Zersetzung des braunen Rückstandes in polaren Lösungsmitteln lassen vermuten, daß im Rückstand Verbindungen der Art $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Te} \leftarrow \text{Br}^\ominus$ oder $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Te} \leftarrow 2 \text{Br}^\ominus$ vorliegen. Bei Verdampfungstemperaturen von etwa 80°C bildet sich möglicherweise aus diesen Spezies Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tellurid, dessen Molekülion bei $m/e = 400$ beobachtet wird.

3.6.4. Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat mit Lithiumdiisopropylamid

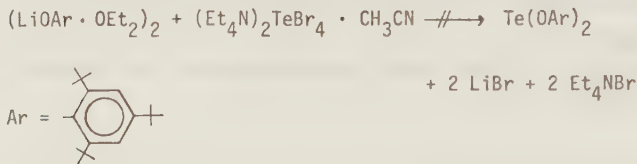


Das in Tetrahydrofuran aufgenommene Lithiumdiisopropylamid wird bei 0°C mit Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat versetzt; schon bei der Zugabe des Tetrabromotellurats fällt Tellur aus. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

Im Massenspektrum wird kein Signal für die gesuchte Verbindung beobachtet. Es erscheinen Molekülionen von Diethylditellurid und Diethyltellurid bei $m/e = 314$ und 188 (s. hierzu S. 58). Die Signalgruppen bei $m/e = 285, 256, 160$ und 130 werden durch die Fragmentionen EtTe_2^+ , Te_2^+ , EtTeH^+ und Te^+ hervorgerufen. Ein weiteres Signal bei $m/e = 101$ kann sowohl dem Molekülion von Triethylamin als auch dem Molekülion von Diisopropylamin zugeordnet werden.

Offensichtlich findet bei der Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat mit Lithiumdiisopropylamid eine Redoxreaktion statt, wobei elementäres Tellur gebildet wird.

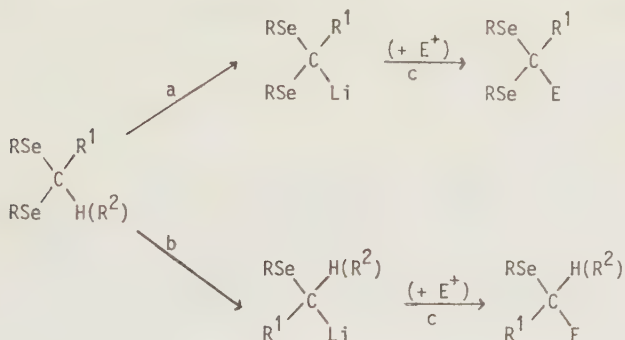
3.6.5. Umsetzung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid mit Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat



Wird zu einer Suspension von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat in THF bei Raumtemperatur eine Lösung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid⁽¹¹⁰⁾ in THF gegeben, so scheidet sich elementares Tellur ab, und die Reaktionslösung färbt sich tiefblau. Nach Abdekantieren von ausgefallenem Tellur und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck beobachtet man im Massenspektrum des Rückstandes keine tellurhaltigen Fragmente. Die tiefblaue Farbe der Reaktionslösung wird durch die Bildung des Radikals 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenoxy-(1) hervorgerufen, das beispielsweise auch schon durch Umsetzung von Silberoxid und 2,4,6-Tri-tert-butylphenol in benzolischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre erhalten wurde⁽¹¹¹⁾. Bei der Einwirkung von Sauerstoff ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von blau nach gelb; hierbei entsteht ein Peroxid mit chinoider Struktur. Wie bei der Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat und Lithiumdiisopropylamid findet auch hier eine Redoxreaktion unter Bildung von elementarem Tellur statt.

1980 erschien eine Publikation über die Synthese und Struktur von Lithium-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxid⁽¹¹⁰⁾. Im Gegensatz zu dieser im festen Zustand dimer vorliegenden Verbindung $(\text{LiOAr} \cdot \text{OEt}_2)_2$ ist Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenylselenid $(\text{ArSeLi} \cdot 3 \text{ THF})$, dessen Struktur erst kürzlich röntgenographisch ermittelt wurde, monomer. Dieses Reagenz wurde schon mehrmals erfolgreich zur Darstellung heteronuklearer Verbindungen eingesetzt⁽⁵⁾. Im Rahmen dieser Arbeit gelang durch Umsetzung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenylselenid mit Methylenechlorid die Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan und Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan.

Nach den bisherigen Erfahrungen reagieren Selenoacetale mit Alkyl-lithium unter Spaltung einer Selen-Kohlenstoff-Bindung, während mit Metallamiden wie beispielsweise Lithiumdiisobutylamid eine Deprotonierung eintritt:

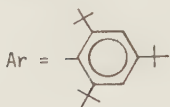


a) $\text{LiN}(\text{i-Bu})_2$, $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$, $\text{KN}(\text{i-Pr})_2$

b) n-BuLi , t-BuLi

Die durch Umsetzung von Selenoacetalen mit Alkyl-lithium bzw. Metallamiden intermediär gebildeten Carbanionen lassen sich mit einer Vielzahl von Verbindungen wie Alkylhalogeniden, Aldehyden, Ketonen oder Sulfonylhalogeniden (s. Reaktionsweg c) umsetzen. Die spektroskopischen und reaktiven Eigenschaften von Selenoacetalen wurden insbesondere von Krief, Seebach und Reich untersucht (112 - 115).

3.6.6. Darstellung von Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan

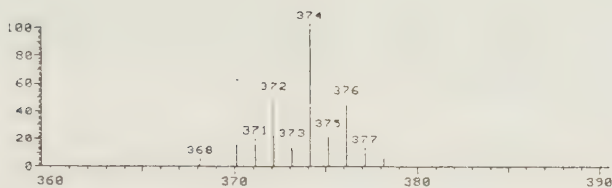


Durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Lithiumtriethylborhydrid in THF wird Lithium(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenid erhalten, das bei Raumtemperatur mit Methylenchlorid versetzt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der weiße Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen und das ausgefallene Salz über eine mit Kieselgel gefüllte Säule abfiltriert. Die Kristallisation aus Petrolether 40/60 liefert bei -15°C die Titelverbindung in analysenreiner Form als farblose Kristalle.

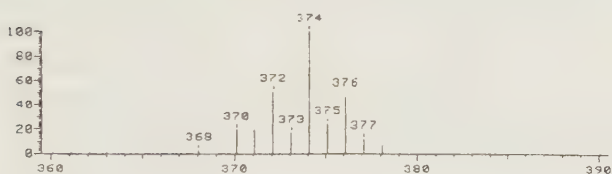
Im ^1H -NMR-Spektrum absorbieren die Protonen der para- und ortho-tert-Butylgruppen bei 1.26 ppm bzw. 1.62 ppm und die aromatischen Protonen bei 7.55 ppm. Die Methylenprotonen treten bei 4.0 ppm in Resonanz.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die primären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen bei 31.4 ppm und 33.1 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen lassen sich bei 35.1 ppm und 39.3 ppm beobachten. Das Kohlenstoffatom der Methylengruppe absorbiert bei 43.4 ppm. Die Signale bei 123.1 ppm, 126.6 ppm, 151.0 ppm und 155.9 ppm werden den Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes in meta-, ipso-, para- und ortho-Position zugeordnet.

Das Massenspektrum zeigt das Molekülion in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung für ArSeCH_2Cl bei $m/e = 374$. Die Signalgruppen bei $m/e = 324$, 309, 269 und 213 werden den Fragmentionen $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}^+$, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^+$, $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^+$ und $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+$ zugeordnet. Weitere selenhaltige Fragmente werden nicht beobachtet. Als Basispeak tritt 57 (C_4H_9) auf.

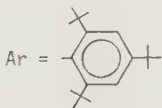


C₁₉Se₁Cl₁H₃₁ (ber.)



C₁₉Se₁Cl₁H₃₁ (beob.)

3.6.7. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenomethan

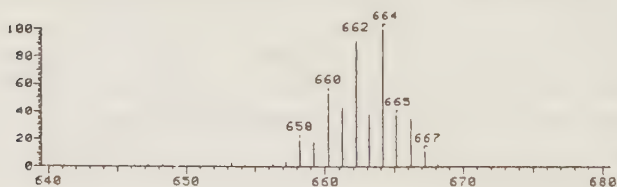


Zu einer Lösung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in THF wird eine 1-Molare Lithiumtriethylborhydrid-Lösung (in THF) gegeben. Nach Zugabe der berechneten Menge des Hydrids wird die nun vollständig entfärbte Lösung mit Methylenchlorid versetzt und die Reaktionslösung 12 h bei 40°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen und das bei der Reaktion gebildete Lithiumchlorid durch Filtration an einer Kieselgel-Säule abgetrennt. Die Titelverbindung kristallisiert aus Petrolether 40/60 bei -15°C in Form farbloser Kristalle.

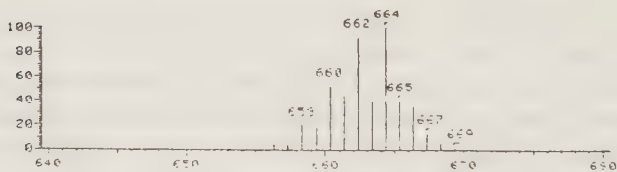
Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen Signale bei 1.25 ppm und 1.67 ppm, die den Protonen der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen zugeordnet werden. Die Methylenprotonen und die aromatischen Protonen treten bei 3.48 ppm und 7.51 ppm in Resonanz.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die primären Kohlenstoffatome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppen bei 31.4 ppm und 33.1 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der ortho-tert-Butylgruppen werden bei 39.4 ppm beobachtet. Das Kohlenstoffatom der Methylengruppe und die quartären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppen zeigen ähnliche chemische Verschiebungswerte bei 35.1 und 35.3 ppm, so daß die exakte Zuordnung ohne weiteres nicht möglich ist. Das Signal der meta-Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes erscheint bei 122.9 ppm, das der para- und ortho-Kohlenstoffatome bei 150.4 ppm bzw. 155.7 ppm.

Im Massenspektrum stimmt die Isotopenverteilung des Molekülions von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan bei $m/e = 664$ exakt mit der berechneten Isotopenverteilung überein.

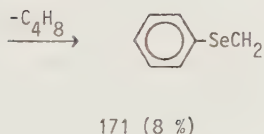
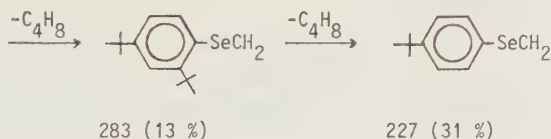
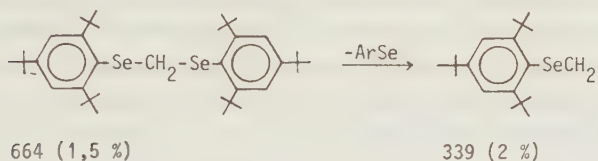


$\text{C}_{37}\text{Se}_2\text{H}_{60}$ (beob.)



$\text{C}_{37}\text{Se}_2\text{H}_{60}$ (ber.)

Aus dem Molekölion wird unter Abspaltung eines 2,4,6-Tri-tert-butylselenorestes das Fragmentation ArSeCH_2^+ der Masse $m/e = 339$ gebildet. Durch darauffolgende Eliminierungen von Isobuten werden die Fragmentationen $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeCH}_2^+$, $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{SeCH}_2^+$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_2^+$ erzeugt:



Sicherlich sollten auch Versuche zur Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methylolithium durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan mit Metallamiden unternommen werden.

4. Beschreibung der Versuche

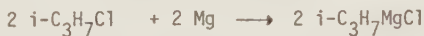
4.1. Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen wurden, wenn erforderlich, unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Apparaturen wurden vorher durch Ausheizen bei vermindertem Druck (0.1 mbar) getrocknet und mit Argon als Schutzgas gefüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Argon destilliert und aufbewahrt.

4.2. Ausgangsverbindungen

Darstellung von Chloro-diisopropylphosphan (116)



Aus 24.3 g (1 Mol) Magnesium und 78.5 g (1 Mol) Isopropylchlorid in 350 ml Diethylether wird zunächst eine Grignard-Lösung bereitet, die bei -40°C zu einer Lösung von 64.2 g (0.47 Mol) Phosphortrichlorid in 300 ml Diethylether gegeben wird. Nach dem Zutropfen des Isopropylmagnesiumchlorids läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt noch 30 Minuten unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden die flüchtigen Produkte im Hochvakuum ausgeheizt und in einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kolben aufgefangen. Die Titelverbindung gewinnt man durch fraktionierende Destillation bei einem Druck von 10 mbar bei 40° - 43°C.

Ausbeute: 56.8 g (80 %), Lit.: (55 - 60 %)

^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, TMS):

δ 1.12 ppm (DD), $^3\text{J}(^3\text{P}, ^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$, 1.5 - 2.6 ppm (M)

^{31}P -NMR (32.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $\text{P}(\text{OMe})_3$):

δ -7.27 ppm (132.73 ppm gegen H_3PO_4)

Darstellung von Tetraisopropyldiphosphan (9)



22.6 g (0.15 Mol) Chlorodiisopropylphosphan werden in 100 ml Toluol auf 80°C erwärmt und portionsweise mit 5.8 g (0.15 Mol) Kalium versetzt. Nach 24 h Rühren unter Rückfluß wird das bei der Reaktion entstandene Kaliumchlorid abfiltriert, der Niederschlag zweimal mit Toluol gewaschen und das Lösungsmittel bei 10 mbar entfernt. Die Titelverbindung erhält man durch fraktionierende Destillation bei einem Druck von 9 mbar bei 118°C.

Ausbeute: 12.48 g (72 %)

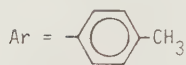
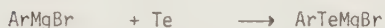
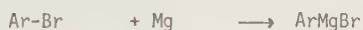
1H -NMR (80 MHz, $[D_6]$ -Benzol, TMS):

δ 1.1 ppm Pseudo-Triplett der Methylprotonen, $(AM_6X)_2$ -Typ, 1.4 - 2.2 ppm (M) Methinprotonen

^{31}P -NMR (32.9 MHz, $[D_6]$ -Benzol, $P(OMe)_3$):

δ -152.48 ppm (s), -12.5 ppm (85 %-ige H_3PO_4)

Darstellung von Di-p-tolylditellurid (117)



Zu 6.08 g (0.25 Mol) Magnesiumspänen in 50 ml THF tropft man eine Lösung von 42.76 g (0.25 Mol) 4-Bromtoluol in 200 ml THF. Die Reaktionslösung wird nach dem Zutropfen 1/2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und mit 33.0 g (0.25 Mol) Tellurpulver versetzt. Nach ca. 1 h Rühren leitet man bei 0°C 2.5 l Sau-

erstoff langsam ein, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt das Reaktionsgemisch 1 1/2 h unter Rückfluß und überführt die Reaktionslösung in eine Kristallisierschale. Nach 24 h wäscht man die Festsubstanz mit 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung; aus diesem heterogenen Gemisch wird Di-p-tolylditellurid mit Diethylether extrahiert und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule filtriert, um den feinverteilten Niederschlag des Tellurs abzutrennen. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer kristallisiert die Titelverbindung in Form roter Nadeln aus Ethanol.

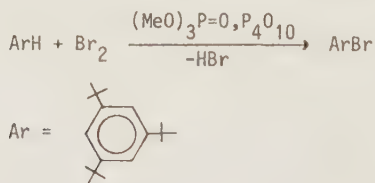
Ausbeute: 26.3 g (48 %), (Lit.: 49 %)

Smp.: 50°C (Lit.: 51°C)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CCl_4 , TMS):

δ 2.33 ppm (s) Methylprotonen, 6.8 - 7.8 ppm AA'BB'-System, Phenylprotonen

Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol (118)



50 g (0.2 Mol) 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol werden in 600 ml Trimethylphosphat aufgenommen und auf 90°C erwärmt. Dazu werden unter Rühren und Lichtausschluß 15.6 ml (0.3 Mol) Brom innerhalb von 15 min getropft und 8 g P_4O_{10} gegeben. Nach 24 h Rühren bei 90°C läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und filtriert den weißen Niederschlag ab. Durch Kristallisation aus Ethanol werden 45.0 g (68 %) 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol erhalten.

1,3,5-Tri-tert-butylbenzol wurde von der Firma Aldrich bezogen und vor jeder Umsetzung aus Ethanol (99 %-ig, vergällt) umkristallisiert.

Smp. 172°C (Lit.: 171.5 - 173.5°C)

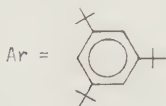
^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol):

δ 1.3 (9H), 1.55 (18H), 7.33 (2H)

Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium (119)

10 g (30.8 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol werden in einem Gemisch aus 15 ml THF und 60 ml PE 40/60 auf -78°C gekühlt. Dazu werden innerhalb von 20 min 22 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung getropft. Man läßt über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmen und den weißen Niederschlag absitzen, hebert die überstehende Lösung ab und wäscht den Rückstand zweimal mit je 30 ml PE 40/60. Das so bereitete 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wird für weitere Reaktionen eingesetzt.

Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenid (120)



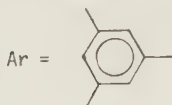
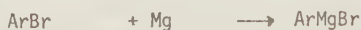
Das frisch bereitete 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium (s. oben) wird auf -70°C gekühlt, in Toluol aufgenommen und mit 2.43 g (30.8 mmol) Selenpulver portionsweise versetzt. Die Reaktionslösung läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine vollständige Insertion des Selens erfolgt. Während des Einleitens von ca. 2 l Sauerstoff wird die Lösung orangerot. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und extrahiert den Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit PE 40/60. Nach Kristallisation aus PE 40/60 erhält man 5.8 g (58 %) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid.

Smp. 244°C (Lit.: 247 - 248°C)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol):

δ 1.3 (s, 18H), 1.45 (s, 36H), 7.4 (s, 4H)

Darstellung von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid (121)



Zunächst bereitet man durch Zutropfen einer Lösung von 20 g (0.1 Mol) Mesitylbromid in 200 ml THF zu 2.5 g (0.1 Mol) Magnesium in 15 ml THF und anschließendem Kochen unter Rückfluß die Grignard-Lösung. Nach Abkühlen auf -20°C trägt man in die Reaktionslösung 7.9 g (0.1 Mol) Selen ein, rührt 2 h bei dieser Temperatur und läßt anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Während des darauffolgenden Einleitens von ca. 2 l Sauerstoff nimmt die Reaktionslösung eine orangefarbene Farbe an. Nach der Oxidation wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit PE 40/60 extrahiert. Die Kristallisation aus PE 40/60 liefert 12.8 g (65 %) Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid als orange Kristalle.

Smp. 114°C (Lit. 115°C)

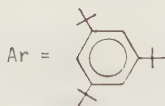
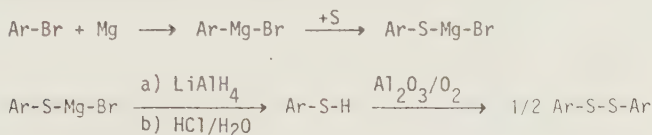
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol):

δ 2.02 (6H), 2.32 (12H), 6.66 (4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol):

20.99 (p- CH_3), 24.4 (o- CH_3), 128.7 (m-C), 129.3 (α -C), 139.2 (p-C), 143.9 (o-C)

Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid (122)



15 g (46 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol werden in 80 ml THF gelöst und zu 1.3 g (53 mmol) Magnesium in 15 ml THF gegeben. Die Grignard-Verbindung wird anschließend 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur portionsweise mit 1.5 g (46 mmol) Schwefel versetzt. Man läßt 1 h bei Zimmertemperatur rühren und erhitzt nochmals 1/2 unter Rückfluß. Danach fügt man der siedenden Lösung so lange Lithiumalanat zu, bis die Reaktionslösung farblos ist. Nach dem Abkühlen zersetzt man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und zieht das Tetrahydrofuran mit Wasserdampf ab. Das so erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylthiophenol läßt sich in Ether nach den beiden in der Literatur beschriebenen Methoden, einerseits Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid, andererseits Oxidation durch Schüttelein mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung und anschließende Kristallisation nur in sehr geringen Ausbeuten von etwa 3 % zum Disulfid umsetzen.

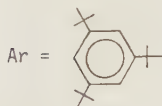
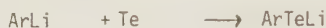
Durch kräftiges Rühren und Einleiten von Sauerstoff in eine Suspension von 2,4,6-Tri-tert-butylthiophenol in PE 40/60 und 50 g basischem Aluminiumoxid erhält man etwas höhere Ausbeuten. Filtration und zweimalige Kristallisation aus PE 40/60 liefert 1.3 g (10 %) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid.

Smp. 233°C (Lit. 233°C)

¹H-NMR (80 MHz, [D₆]-Benzol):

δ 1.17 ppm (9H), 1.28 ppm (9H), 1.78 ppm (9H), 7.3 ppm (1H), 7.53 ppm (1H)

Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid (5, 6)



Das frisch bereitete 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium (s. S. 69) wird auf -70°C gekühlt, in 60 ml THF gelöst und mit 3.93 g (30.8 mmol) Tellurpulver portionsweise versetzt. Nach 2 h bringt man die Badtemperatur auf -10°C , läßt zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur rühren, erwärmt auf Raumtemperatur und leitet ca. 2 l Sauerstoff in die grüne Reaktionslösung ein. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit PE 40/60 extrahiert. Aus PE 40/60 fällt die Titelverbindung als rotes Pulver an.

Ausbeute: 5.5 g (48 %)

Smp. 192°C Zersetzung

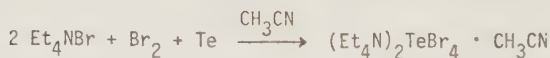
Lit.: (50.4 %)

Smp. 192°C Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol):

δ 1.3 ppm (18H), 1.49 (36H), 7.38 (4H)

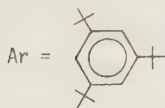
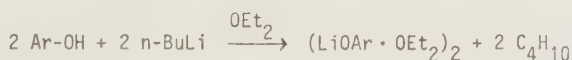
Darstellung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat(II) (108)



Zu einer Suspension von 32.9 g (156.6 mmol) Tetraethylammoniumbromid und 10 g (78.3 mmol) Tellur in 300 ml Acetonitril werden 2.9 g (56.3 mmol) Brom getropft. Nach zwei Stunden Rühren bei 70°C wird das überschüssige Tellur von der heißen Lösung abfiltriert. Bereits in der Wärme kristallisiert die Titelverbindung aus, die durch Filtration bei ca. 40°C und Trocknen bei 10^{-2} mbar in 60 % Ausbeute erhalten

ten wird. Ein Aufarbeiten der Mutterlauge ist wegen des bei der Reaktion gebildeten Bis(tetraethylammonium)hexabromotellurats nicht sinnvoll.

Darstellung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid (110)



6.0 g (22.9 mmol) 2,4,6-Tri-tert-butylphenol werden in 30 ml Diethylether aufgenommen und bei 0°C mit 13.4 ml einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan innerhalb von 30 Minuten tropfenweise versetzt. Der gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Umkristallisation des Rückstandes aus n-Hexan/Diethylether liefert 4.5 g (58 %) Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid als weiße, kristalline Verbindung, die ein Äquivalent Diethylether enthält.

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol):

δ 1.45 (s, t-Bu, 9H), 1.72 (s, t-Bu, 18H), 7.48 (s, arom. Protonen, 2H), 0.64 (t, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{O}$), 3.05 (q, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{O}$).

Die restlichen Ausgangsverbindungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, vom Chemikalienhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.3 Meßmethoden und -geräte

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden entweder an einem FT-WP-80- oder an einem AM-300-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard diente Tetramethylsilan (TMS) oder ein Signal des jeweils verwendeten Lösungsmittels.

Die Heterokern-NMR-Spektren wurden entweder an einem FT-WP-80- oder an einem AM-300-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die folgende Tabelle enthält die für die gemessenen Heterokerne jeweils verwendete Senderfrequenz und die Standards:

<u>Kern</u>	<u>Frequenz (MHz)</u>	<u>Standard</u>
^{13}C	75.5	
	20.1	TMS (extern)
^{31}P	32.91	TMP (extern)
	57.24	Dimethylselenid
^{77}Se	15.28	(extern)
	94.73	Di-p-tolylditellurid
^{125}Te	25.27	(extern)

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Spektren sind auf 85 %-ige Phosphorsäure bezogen.

UV-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden an dem UV-240-Spektrometer der Firma Shimadzu aufgenommen.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Spektrometer 1430 Ratio Recording der Firma Perkin-Elmer im Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 250 cm^{-1} aufgenommen. Festsubstanzen wurden als KBr-Presslinge oder als Nujolsuspensionen zwischen Cäsiumiodid-Platten vermessen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem MAT 312 der Firma Finnigan aufgenommen.

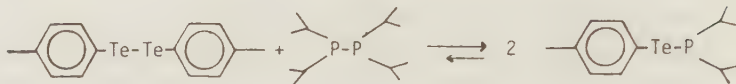
Im allgemeinen wurden die Verbindungen, wenn nicht anders erwähnt, durch eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle eingeführt und mittels Elektronenstoß ionisiert. Für den Vergleich von experimentell erhaltenen Signalen für Molekülonen bzw. deren Fragmente mit berechneten Isotopenverteilungen konnte ein Bestandteil des SSX-Programmpaketes (Datensystem SS 300) der Firma Finnigan verwendet werden.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden ohne Ausnahme von den Analytischen Laboratorien in Engelskirchen durchgeführt.

4.4. Durchführung der Versuche

4.4.1. Darstellung von Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan



Ansatz: 6.99 g (16 mmol) $(C_7H_7)_2Te_2$
 3.76 g (16 mmol) $(i-Pr)_4P_2$

Äquimolare Mengen an Di-p-tolylditellurid und Tetraisopropyldiphosphan werden in 50 ml Toluol 6 h auf 80°C erwärmt und weitere 18 h bei 50°C gehalten. Die Titelverbindung erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei 105–107°C/0.01 mbar als orangerotes Destillat.

Ausbeute: 5.4 g (50 %)

Elementaranalyse: (Mm 335.89)

	% C	% H	% P
ber.	46.49	6.30	9.22
gef.	46.68	6.38	9.45

1H -NMR (300.1 MHz, $[D_6]$ -Benzol) δ

1.03 – 1.23 (m) ($\underline{CH}_3$ -CH-P), 1.75 – 1.95 (m) ($\underline{CH}_3$ -CH-P), 2.04 (s) ($\underline{CH}_3$ -Ar), 6.7 – 7.8 (m) (aromat. Protonen).

^{31}P -NMR (32.9 MHz $[D_6]$ -Benzol/ H_3PO_4) δ

+62.4 ppm, $^1J(^{31}P, ^{125}Te) \pm 494.8$ Hz

^{125}Te -NMR (25.2 MHz, $[D_6]$ -Benzol, TMS/Di-p-tolylditellurid) δ

-234.8 (d), $^1J(^{125}Te, ^{31}P) \pm 490.1$ Hz

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, TMS, 20.1 MHz) δ

20.8 (d),	$^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	$\pm 19.0 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-P}$, diastereotop
22.15 (d),	$^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	$\pm 8.1 \text{ Hz}$	Kohlenstoffatome
21.2 (d)			$(\text{CH}_3\text{-Ar})$
24.3 (d),	$^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	$\pm 26.8 \text{ Hz}$	$(\text{CH}_3\text{-CH-P})$
106.6 (d),	$^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	$\pm 16.1 \text{ Hz}$	$(\text{C}^1\text{-Te-P})$
130.3 (s)			$(\text{C}^{3,5})$
137.1 (s)			(C^4)
138.95 (d),	$^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	$\pm 3.0 \text{ Hz}$	$(\text{C}^{2,6})$

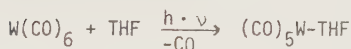
Massenspektrum (EI, 70 eV, 50°C)

338 (10 %, M^+), 296 (6 %, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 253 (8 %, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_7$ ($\text{C}_7\text{H}_7\text{TePH}^+$), 221 (3 %, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Te}^+$), 161 (17 %, PTe^+), 118 (100 %, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}^+$), 92 (76 %, C_7H_8^+), 91 (53 %, C_7H_7^+)

IR (CsI, Nujol) (Bereich 200 - 1300 cm^{-1})

240 Sch, 370 s, 460 s, 482 st, 525 s, 608 st, 640 m, 678 s, 698 s, 795 sst, 832 s, 875 m, 882 m, 925 m, 960 sch, 1012 sst, 1030 sch, 1055 s, 1072 s, 1100 s, 1110 s, 1150 m, 1185 m, 1210 m, 1230 st, 1235 sch, 1301 s

4.4.2. Darstellung von Pentacarbonyl-diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan-wolfram(0)



Ansatz: 3.52 g (10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$

2.75 g 8.2 mmol) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Te-P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$

In einer Photoapparatur werden 3.52 g Wolframhexacarbonyl in 80 ml THF mit einer Quecksilbermitteldrucklampe belichtet, bis 8 mmol (ca. 180 ml) an CO abgespalten sind. Anschließend wird der photochemisch erzeugte

Pentacarbonylwolfram-Tetrahydrofuran-Komplex zu 2.75 g Diisopropyl-(p-tolyltelluro)phosphan gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Nach Abtrennen des unumgesetzten Wolframhexacarbonyls wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und die Titelverbindung durch mehrmalige Kristallisation aus n-Pentan in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 2.74 g (50.7 %) bez. auf $C_7H_7TeP(i-C_3H_7)_2$

Smp. 73°C

Elementaranalyse: (Mm 659.79)

	% C	% H	% P
ber.	32.76	3.20	4.69
gef.	32.68	3.25	4.68

1H -NMR ($[D_6]$ -Benzol, 300 MHz) δ

0.55 - 1.25 (m) ($(\underline{CH_3})_2CH-P$), 1.65 - 1.95 (m) ($(\underline{CH_3})_2-\underline{CH}-P$), 1.95 (s) ($\underline{CH_3}-Ar$), 6.6 - 7.7 (m) (aromat. Protonen)

^{31}P -NMR (32.9 MHz, $[D_6]$ -Benzol, 85 % H_3PO_4) δ

+38.6 ppm, $^1J(^{31}P, ^{125}Te) \pm 735.5$ Hz

$^1J(^{31}P, ^{183}W) \pm 228.8$ Hz

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[D_6]$ -Benzol) δ

19.2 (d),	$^2J(^{13}C, ^{31}P) \pm 3.6$ Hz	$(\underline{CH_3})_2CH-P$, diastereotope
20.0 (s)		Kohlenstoffatome
21.2 (s)		$(\underline{CH_3}-Ar)$
29.3 (d),	$^1J(^{31}C, ^{31}P) \pm 10.3$ Hz	$(\underline{CH_3}-\underline{CH}-P)$
108.9 (t)		(C^1)
130.8 (s)		$(C^{3,5})$
140.0 (s)		(C^4)

^{13}C -NMR, δ

142.0 (s)		(c ^{2,6})
197.5 (d),	$^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) \pm 6.0 \text{ Hz}$	(cis-CO)
198.9 (s)		(trans-CO)

^{125}Te -NMR ([D₆]-Benzol, Di-p-tolylditellurid, 25.27 MHz) δ

-83.4 (d), $^1J(^{125}\text{Te}, ^{31}\text{P}) \pm 733.7 \text{ Hz}$

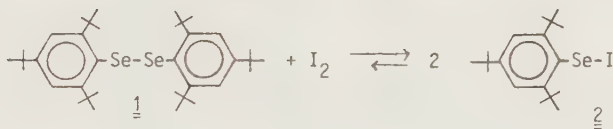
IR-Spektrum (Nujol, CsI, cm^{-1})

CO-Valenzschwingungen: 2070 cm^{-1} (st), 1980 cm^{-1} (st), 1940 cm^{-1} (sst)

Massenspektrum (EI, 70 eV)

660 (5 %, M^+), 632 (16 %, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 604 (11 %, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 576 (24 %, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 548 (6.0 %, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 520 (24 %, $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$), 476 (15 %, $\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_8$), 434 (19 %, $\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_3\text{H}_6$), 91 (89 %, C_7H_7^+), 43 (100 %, C_3H_7^+)

4.4.3. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid



Ansatz: 1.4 g (2.17 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid
0.55 g (2.17 mmol) Iod

Zu einer Lösung von 1.4 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in 20 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.55 g Iod in 8 ml Toluol. Die Lösung wird nach 1 h Rühren unter vermindertem Druck eingeeengt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Petrolether 40/60 liefert 1.5 g (77 %) 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid in Form schwarzer Kristalle.

Smp. 156°C

Elementaranalyse: (Mn 451.29)

	% C	% H
gef.	47.86	6.47
ber.	47.90	6.47

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.1 MHz) δ

1.2 (s, 9H), 1.7 (s, 18H), 7.5 (s, 2H), Signale von 2

1.3 (s, 18H), 1.45 (s, 36H), 7.4 (s, 4H) Signale von 1

In Gegenwart von Iod im Überschuß werden nur die Signale von 2 beobachtet; löst man Kristalle von 2 in Benzol, so erscheinen noch die Signale von 1 mit 10 - 15 % der Integrale von 2.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.4 MHz) δ

2 (in Gegenwart von Iod im Überschuß): 31.1 (p- CC_3), 33.4 (o- CC_3), 35.3 (p- CC_3), 39.9 (o- CC_3), 123.7 (m-C), 153.5 (p-C), 157.7 (o-C)

1: 31.4 (p- CC_3), 33.4 (o- CC_3), 39.3 (o- CC_3), 122.6 (m-C), 150.5 (p-C), 156.5 (o-C)

$^{77}\text{Se-NMR}$ (57.24 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $\text{Me}_2\text{Se}/[\text{D}_6]$ -Benzol-Standard)

chemische Verschiebung von 1: 515.6 (s)

chemische Verschiebung von 2: 517.6 (s)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 100°C)

650 (0.1 %, M^+ von 1), 452 (12 %, M^+ von 2), 326 (2 %, $\text{t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeH}^{\oplus}$), 311 (1 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Se}^{\oplus}$), 269 (10 %, $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^{\oplus}$), 255 (4 %, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Se}^{\oplus}$), 213 (41 %, $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^{\oplus}$), 57 (100 %, $\text{C}_4\text{H}_9^{\oplus}$)

4.4.3.1. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylid

Für die Datensammlung am automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex-P3 wurde ein Kristall mit den Abmessungen (0,25 x 0,25 x 0,55 mm) verwendet. Im Meßbereich von $1,75^\circ < 2\theta < 27,5^\circ$ wurden nach dem ω -scan-Verfahren (MoK_α , Graphitmonochromator) 1808 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einer Eclipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Verfahren ermittelt. Die abschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0,027$, $R_w = 0,029$. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch bestimmt und mit konstantem U-Wert bei der Verfeinerung berücksichtigt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P_{nma} ($z = 4$). Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 1160,9(3)$, $b = 1541,3(4)$ und $c = 1078,8(3)$ pm bestimmt. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1930,1 \text{ pm}^3 \times 10^{-6}$.

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U
I	4063(1)	2500	277(1)	70(1)*
Se	6238(1)	2500	398(1)	51(1)*
C(1)	6372(3)	2500	2192(3)	39(1)*
C(2)	6358(3)	1701(2)	2825(2)	39(1)*
C(3)	6103(3)	1730(2)	4096(3)	41(1)*
C(4)	5927(3)	2500	4728(3)	37(1)*
C(5)	6702(3)	811(2)	2256(3)	51(1)*
C(6)	5565(4)	2500	6108(3)	41(1)*
C(7)	7836(3)	908(2)	1536(3)	61(1)*
C(8)	5763(4)	418(3)	1426(4)	73(1)*
C(9)	6939(4)	142(2)	3278(3)	77(2)*
C(10)	4302(5)	2500	6174(5)	128(4)*
C(11)	6026(5)	1713(3)	6789(3)	104(2)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

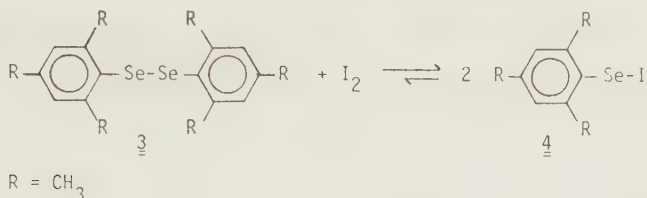
Bindungswinkel (°)

I-Se-C(1)	97.5(1)	Se-C(1)-C(2)	118.8(2)
Se-C(1)-C(2a)	118.8(2)	C(2)-C(1)-C(2a)	122.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.6(3)	C(1)-C(2)-C(5)	125.2(2)
C(3)-C(2)-C(5)	118.0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	122.8(3)
C(3)-C(4)-C(6)	121.0(2)	C(3)-C(4)-C(3a)	118.0(3)
C(6)-C(4)-C(3a)	121.0(2)	C(2)-C(5)-C(7)	109.6(3)
C(2)-C(5)-C(8)	113.3(3)	C(7)-C(5)-C(8)	110.6(3)
C(2)-C(5)-C(9)	110.8(2)	C(7)-C(5)-C(9)	106.0(3)
C(8)-C(5)-C(9)	106.3(3)	C(4)-C(6)-C(10)	108.5(4)
C(4)-C(6)-C(11)	111.7(3)	C(10)-C(6)-C(11)	109.3(3)
C(4)-C(6)-C(11a)	111.7(3)	C(10)-C(6)-C(11a)	109.3(3)
C(11)-C(6)-C(11a)	106.3(4)		

Bindungslängen (pm)

I-Se	252.9(1)	Se-C(1)	194.1(3)
C(1)-C(2)	140.9(3)	C(1)-C(2a)	140.9(3)
C(2)-C(3)	140.3(4)	C(2)-C(5)	155.4(4)
C(3)-C(4)	138.3(3)	C(4)-C(6)	154.7(5)
C(4)-C(3a)	138.3(3)	C(5)-C(7)	153.6(5)
C(5)-C(8)	153.6(5)	C(5)-C(9)	153.5(5)
C(6)-C(10)	146.7(8)	C(6)-C(11)	151.5(5)
C(6)-C(11a)	151.5(5)		

4.4.4 Darstellung von 2,4,6-Trimethylphenylselenenyljodid



Ansatz: 0.34 g (0.86 mmol) Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid
 0.21 g (0.86 mmol) Iod

Die Umsetzung von 0.34 g Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid mit 0.21 g Iod in 40 ml Petrolether 40/60 liefert nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließender Kristallisation aus Petrolether 40/60 bei -14°C schwarze Kristalle, die nach der Filtration kurzzeitig unter vermindertem Druck getrocknet werden.

Ausbeute: 0.38 g (68 %)

Smp.: 51°C

Elementaranalyse: (Mn 325.05)

	% C	% H
ber.	33.25	3.41
gef.	33.30	3.45

^1H -NMR (300.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol)

chemische Verschiebung von 3: 2.02 (6H), 2.32 (12H), 6.66 (4H)

chemische Verschiebung von 4: 1.96 (3H), 2.45 (6H), 6.59 (2H)

Nach den ^1H -Integralen liegt das Selenenyljodid 4 zu etwa 75 % neben den Ausgangsverbindungen vor.

^{13}C -NMR (75.46 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol)

chemische Verschiebung von 3: 20.99 (p- CH_3), 24.4 (o- CH_3), 128.7 (m-C),
139.2 (p-C), 143.9 (o-C)

chemische Verschiebung von 4: 20.99 (p- CH_3), 24.6 (o- CH_3), 129.0 (m-C),
141.5 (p-C), 145.3 (o-C)

^{77}Se -NMR (57.24 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{Se}/[\text{D}_6]$ -Benzol-Standard)

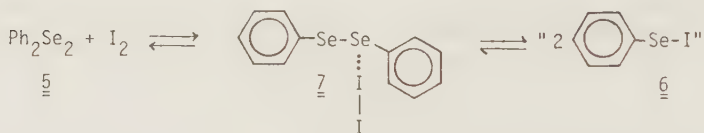
chemische Verschiebung von 3 in $[\text{D}_6]$ -Benzol: $\delta = 369$

chemische Verschiebung von 4 in $[\text{D}_6]$ -Benzol: $\delta = 400$

Massenspektrum (EI, 70 eV, 40 - 60°C)

398 (13 %, $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Se}_2^+$), 326 (52 %, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeI}^+$), 254 (92 %, I_2^+),
199 (43 %, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Se}^+$), 127 (49 %, I^+), 119 (100 %, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2^+$)

4.4.5. Untersuchung des Systems Diphenyldiselenid/Iod: Kein Phenylselenenyljodid, sondern ein cyclischer Charge-Transfer-Komplex



Ansatz: 1.0 g (3.2 mmol) Diphenyldiselenid

0.81 g (3.2 mmol) Iod

1.0 g Diphenyldiselenid werden in 200 ml Petroether 40/60 gelöst und mit 0.81 g Iod versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und zur Kristallisation auf -14°C abgekühlt. Filtration und kurzzeitiges Trocknen unter vermindertem Druck liefert das Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Addukt 7 als rötlich-schwarz glänzende Kristalle.

Ausbeute: 1.72 g (95 %)

Smp. 58°C

Elementaranalyse: (Mm 565.94)

	% C	% H
ber.	25.46	1.78
gef.	25.27	1.93

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) δ

6.8 - 8.0 (m)

$^{77}\text{Se-NMR}$ (57.24 MHz, $\text{Me}_2\text{Se}/[\text{D}_6]\text{-Benzol-Standard}$) δ

477.7 (s), $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$, 470.4 (s), $\text{CH}_3\text{CN}/[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ (3 : 1), 485.3 (s), CDCl_3

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, 20°C, in CDCl_3) δ

128.8 (s), 129.3 (s), 133.1 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3 , 20°C) δ

Ph_2Se_2	127.7 (s), 129.2 (s), 131.5 (s)
$\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (1 : 1)	128.8 (s), 129.3 (s), 133.1 (s)
$\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (2 : 1)	128.2 (s), 129.2 (s), 132.4 (s)
$\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (1 : 2)	129.2 (s), 129.4 (s), 133.6 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3 , -30°C) δ

$\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (1 : 1)	129.1 (s), 129.5 (s), 133.0 (s)
$\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{I}_2$ (2 : 1)	128.4 (s), 129.3 (s), 132.1 (s)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 55°C)

314 (4 %, Ph_2Se_2^+), 284 (10 %, $\text{PhSeI}^\oplus$), 254 (100 %, I_2^+), 234 (2 %, $\text{Ph}_2\text{Se}^\oplus$), 157 (14 %, PhSe^+), 127 (36 %, I^+), 77 (13 %, C_6H_5^+)

4.4.5.1. Röntgenstrukturanalyse des Diphenyldiselenid-Iod-Charge-Transfer-Komplexes

Für die Datensammlung am automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED2 wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.05$ mm verwendet. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($z = 2$), bezogen auf die Formel $\text{Ph}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2$. Auf der Basis von 38 Reflexen wurden die Gitterkonstanten zu $a = 975.6(4)$, $b = 991.0(4)$, $c = 1009.6(4)$ pm, $\alpha = 116.04(2)$, $\beta = 91.77(2)$ und $\gamma = 115.26(2)^\circ$ bestimmt. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $764.04 \times 10^6 \text{ pm}^3$. Die Intensitäten von 2227 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden nach der ω -2 θ -scan-Methode (MoK_α , $\lambda = 71.069$ pm) gemessen. Im Bereich von $4.66^\circ < 2\theta < 48.0^\circ$ wurden 1875 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Micro VAX II mit dem Programmsystem SHELX-76 bzw. SHELXS-86. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Verfahren ermittelt. Die Verfeinerung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0.0305$, $R_w = 0.0296$. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem U-Wert bei der Verfeinerung berücksichtigt.

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$), soweit nicht in der Abbildung auf S. 31 enthalten:

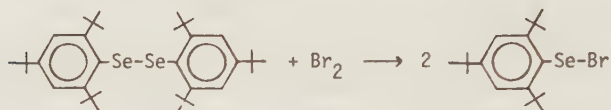
Se(1)-C(6) 194.4(7), Se(2)-C(12) 192.8(6), Se(2)-Se(1)-I(1) 90.2(1),
Se(2)-Se(1)-C(6) 104.3(2), I(1)-Se(1)-C(6) 94.7(2), Se(1)-Se(3)-I(2a)
176.5(1), Se(1)-Se(2)-C(12) 98.4, I(2a)-Se(2)-C(12) 84.0(2),
Se(1)-I(1)-I(2) 174.2(1), I(1a)-I(2a)-Se(2) 88.4(2)

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U_{eq}
I1	2576(1)	4308(1)	4397(1)	45(1)*
I2	1456(1)	2635(1)	1240(1)	151(1)*
Se1	3744(1)	5794(1)	7757(1)	43(1)*
Se2	1773(1)	6521(1)	8221(1)	51(1)*
C1	4051(8)	3213(10)	8034(7)	48(3)*
C2	3500(9)	1579(11)	7877(8)	62(4)*
C3	1936(9)	399(10)	7407(8)	55(3)*
C4	871(9)	873(10)	7070(9)	58(3)*
C5	1348(9)	2430(10)	7174(8)	53(3)*
C6	2934(8)	3570(9)	7674(7)	41(3)*
C7	3181(9)	9539(10)	11190(8)	53(3)*
C8	3608(9)	10419(10)	12774(8)	50(3)*
C9	3307(10)	9570(12)	13573(9)	67(4)*
C10	2552(9)	7750(12)	12791(9)	69(4)*
C11	2104(9)	6873(10)	11214(8)	55(3)*
C12	2441(8)	7773(9)	10427(7)	41(3)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

4.4.6. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid



Ansatz: 1.56 g (2.4 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid
 0.38 g (2.4 mmol) (0.12 ml) Brom

In 50 ml Toluol werden 1.56 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid gelöst und tropfenweise mit 0.12 ml Brom versetzt. Nach 1 h Rühren bei 60°C ist die Reaktion nach NMR-spektroskopischen Befunden quantitativ abgelaufen. Die violette Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen. Bei -14°C fallen (1.73 g) 89 % rot-violette Nadeln von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylbromid aus, die bei 10⁻² mbar getrocknet werden.

Smp. 128°C

Elementaranalyse: (Mm 404.29)

	% C	% H
gef.	53.58	7.08
ber.	53.47	7.22

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 80 MHz) δ

1.2 ppm (9H), 1.7 ppm (18H), 7.56 ppm (2H)

¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 20.1 MHz) δ

31.03 (p-CC₃), 33.63 (o-CC₃), 35.30 (p-CC₃), 39.84 (o-CC₃), 123.6 (m-C), 154.43 (p-C), 158.03 (o-C)

⁷⁷Se-NMR ([D₆]-Benzol, Toluol, 57.24 MHz) δ

845.5 (s), (gegen Dimethylselenid in [D₆]-Benzol, extern)

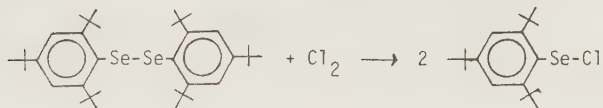
Massenspektrum (EI, 70 eV, 50°C)

650 (0,3 %, M^+ von $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Se}_2$), 404 (11,6 %, M^+ von $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeBr}$), 348 (4,0 %, $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeBr}^\oplus$), 326 (2,3 %, $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeH}^\oplus$), 269 (4,6 %, $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^\oplus$), 255 (4,6 %, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Se}^\oplus$), 213 (25 %, $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^\oplus$), 57 (100 %, $\text{C}_4\text{H}_9^\oplus$), 309 (2,4 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^\oplus$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm^{-1})

3000 (m), 2960 (sst), 2930 (st), 2910 (st), 2870 (sst), 1580 (sst), 1540 (m), 1525 (m), 1480 (st), 1465 (st), 1410 (st), 1390 (sst), 1360 (sst), 1350 (s), 1280 (sch), 1260 (st), 1240 (st), 1220 (st), 1208 (st), 1198 (st), 1140 (st), 1030 (s), 1020 (s), 930 (m), 908 (m), 880 (sst), 750 (st), 650 (m), 580 (sch), 480 (sch), 440 (sch), 280 (m)

4.4.7. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid



Ansatz: 1,1 g (1,7 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid

Bei Raumtemperatur wird in eine Lösung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in 50 ml Toluol die äquimolare Menge an Chlor langsam eingeleitet. Der Fortgang der Reaktion läßt sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kontrollieren. Nach ungefähr 15 Minuten hat sich die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt. Durch Einengen der braunroten Lösung im Vakuum und anschließender Kristallisation aus Petrolether 40/60 erhält man (0,99 g) 81 % Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid als braunrote Kristalle.

Smp. 115°C

Elementaranalyse: (Mm 359.84)

	% C	% H
gef.	59.86	8.10
ber.	60.08	8.12

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 80 MHz) δ

1.2 ppm (s, 9H), 1.66 (s, 18H), 7.6 (s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 20.1 MHz) δ

31.02 ($p\text{-CC}_3$), 33.29 ($o\text{-CC}_3$), 35.43 ($p\text{-CC}_3$), 39.30 ($o\text{-CC}_3$), 123.99 (m-C), 155.09 (p-C), 159.16 (o-C)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 40 - 70°C)

650 (0,13 %, M^+ von $(t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Se}_2$), 360 (11,6 %, M^+ von $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeCl}$,
345 (1,1 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{SeCl}^{\oplus}$), 324 (4,4 %, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}^{\oplus}$), 309 (7,7 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^+$),
265 (5,6 %, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Se}^{\oplus}$), 253 (4,4 %, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Se}^{\oplus}$), 229 (15,2 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^{\oplus}$),
213 (8,2 %, $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^{\oplus}$), 57 (100 %, $\text{C}_4\text{H}_9^{\oplus}$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm^{-1})

3010 (m), 2960 (sst), 2910 (st), 2860 (st), 1580 (sst), 1545 (sch),
1530 (m), 1475 (st), 1455 (st), 1410 (m), 1390 (st), 1360 (sst),
1250 (sch), 1240 (st), 1210 (st), 1200 (m), 1190 (sch), 1130 (m),
1090 (sch), 1020 (sch), 920 (m), 900 (m), 880 (st), 800 (m), 750 (st),
650 (m), 370 (st)

$^{77}\text{Se-NMR}$ (15.28 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

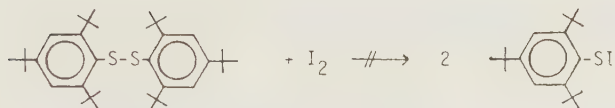
976.0 (s), (gegen $\text{Me}_2\text{Se}/[\text{D}_6]\text{-Toluol}$, extern)

$^{77}\text{Se-NMR}$ (57.24 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

981.0 (s), 980.8 (1), (gegen $\text{Me}_2\text{Se}/[\text{D}_6]\text{-Benzol}$, extern)

Die Intensität der beiden Signale entspricht der natürlichen Häufigkeit der Chlorisotope.

4.4.8. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid mit Iod



Ansatz: 0.65 g (1.17 mmol) Ar_2S_2
 0.3 g (1.17 mmol) Iod

Zu einer Lösung von 0.65 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid in 10 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.3 g Iod in 5 ml Toluol. Nach 30 Minuten lassen sich nach massenspektrometrischen Untersuchungen lediglich die Ausgangsverbindungen nachweisen. Ebenfalls werden nur Signale der Ausgangsverbindungen nach eintägiger Umsetzung bei 40°C im Massenspektrum registriert. In Übereinstimmung mit den massenspektrometrischen Ergebnissen beobachtet man im Protonenspektrum Signale von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid.

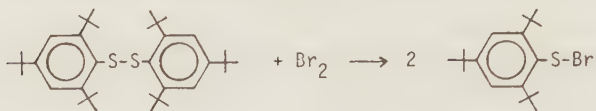
Massenspektrum (EI, 70 eV, 40°C)

554 (56 %, Ar_2S_2^+), 278 (26 %, ArSH^+), 263 (52 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{S}^+$), 231 (100 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}^+$), 254 (100 %, I_2^+), 221 (100 %, $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}^+$), 165 (100 %, $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{S}^+$), 127 (60 %, I^+), 91 (100 %, C_7H_7^+), 57 (100 %, C_4H_9^+)

^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

1.17 (9H), 1.28 (9H), 1.78 ppm (9H), 7.3 ppm (1H), 7.53 ppm (1H)

4.4.9. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid



Ansatz: 0.55 g (0.99 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid
 0.16 g (0.05 ml) (0.99 mmol) Brom

Die Synthese der Verbindung $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SBr}$ gelingt durch Reaktion von 0.55 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid mit 0.05 ml Brom in 40 ml Toluol bei Raumtemperatur. Nach 4 h Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rotbraune Rückstand aus Petrolether 40/60 umkristallisiert.

Ausbeute: 0.58 g (83 %)

Smp. 107°C

Elementaranalyse: (Mm 357.40)

	% C	% H
ber.	60.49	8.17
gef.	60.65	8.16

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$) δ

1.18 (9H), 1.7 (18H), 7.55 (2H)

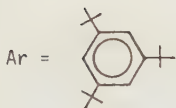
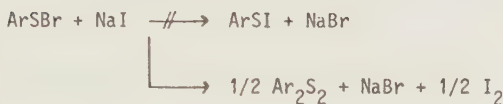
$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{-Benzol}$, 75.5 MHz) δ

31.02 ($p\text{-}\underline{\text{CCH}_3}$), 33.29 ($o\text{-}\underline{\text{CCH}_3}$), 35.43 ($p\text{-}\underline{\text{CCH}_3}$), 39.30 ($o\text{-}\underline{\text{CCH}_3}$),
 123.99 (m-C), 130.04 (ipso-C), 155.09 (p-C), 159.16 (o-C)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 50°C)

554 (2 %, M^+ von $(t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{S}_2$), 358 (14 %, M^+ von $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SBr}$),
 302 (3 %, $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SBr}$), 278 (11 %, ArSH^+), 263 (24 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{S}^+$),
 221 (31 %, $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}^+$), 165 (50 %, $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{S}^+$), 57 (100 %, C_4H_9^+)

4.4.10. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid mit Natriumiodid



Ansatz: 0.1 g (0.28 mmol) ArSBr
0.13 g (0.86 mmol) NaI

Zu einer Lösung von 0.1 g 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid in 20 ml Petrolether 40/60 gibt man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0.13 g Natriumiodid in 5 ml THF. Während der Zugabe von Natriumiodid fällt ein weißer Niederschlag aus und die zuvor rotbraune Lösung nimmt eine dunkelrote Farbe an. Nach 30 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert und die Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingengt. In dem zurückbleibenden gelben Feststoff läßt sich weder massenspektrometrisch noch ^1H -NMR-spektroskopisch das gesuchte 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenyljodid nachweisen. Stattdessen entsteht bei dieser Halogen-Austausch-Reaktion ausschließlich Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-disulfid.

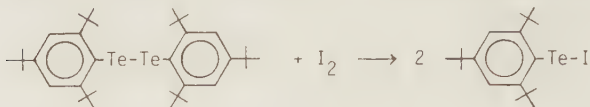
 $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

1.17 (9H), 1.27 (9H), 1.77 (9H), 7.29 (1H), 7.55 (1H)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 50°C)

554 (2 %, Ar_2S_2^+), 278 (8 %, ArSH^+), 263 (20 % $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{S}^+$), 221 (12 %, $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}^+$), 165 (33 %, $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{S}^+$), 57 (100 %, C_4H_9^+)

4.4.11. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid



Ansatz: 1.0 g (1.34 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid
0.34 g (1.34 mmol) Iod

Die angegebene Menge des Ditellurids wird in 40 ml Toluol aufgenommen und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.34 g Iod in 20 ml Toluol tropfenweise versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur läßt sich die Ausgangsverbindung im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr nachweisen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Kristallisation von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid bei -14°C aus Petrolether 40/60.

Ausbeute: 1.1 g (82 %) grüne Nadeln

Smp. 116°C

Elementaranalyse: (Mm 499.93)

	% C	% H
ber.	43.24	5.84
gef.	43.10	5.90

^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

1.2 (9H), 1.73 (18H), 7.54 (2H)

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.5 MHz) δ

31.3 (p-CCH_3), 34.6 (o-CCH_3), 35.2 (p-CCH_3), 40.6 (o-CCH_3), 122.8 (m-C), 153.3 (p-C), 159.3 (o-C)

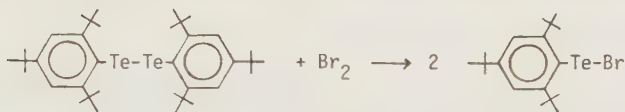
^{125}Te -NMR (94.73 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol/Toluol)

Singulett bei +734 (gegen Di-p-tolylditellurid, extern)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 80°C)

502 (3 %, M^+ von $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}$), 319 (2 %, $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}^+$), 263 (6 %, $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Te}^+$), 245 (6 %, $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2^+$), 229 (20 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$), 173 (5 %, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}^+$), 131 (5 %, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$), 91 (3 %, C_7H_7^+), 57 (100 %, C_4H_9^+)

4.4.12. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenylbromid



Ansatz: 0.5 g (0.67 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid
0.11 g (0.67 mmol) Brom

2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenylbromid läßt sich durch Reaktion von 0.5 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid in 50 ml Toluol und 0.11 g Brom darstellen. Die blaue Reaktionslösung wird 5 h bei -14°C gehalten und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird ohne Wärmezufuhr unter vermindertem Druck eingengt. Nach der Kristallisation aus Petrolether 40/60 bei -14°C erhält man 0.49 g (81 %) der Titelverbindung als grüne nadelförmige Substanz. Das Tellurenylbromid ist in Benzol und Toluol sehr gut löslich und nur mäßig löslich in Petrolether 40/60. Bei Raumtemperatur zersetzt sich die Verbindung in Lösung langsam unter Abscheidung von elementarem Tellur.

Smp. 111°C

Elementaranalyse: (Mn 452.94)

	% C	% H
ber.	47.73	6.45
gef.	47.59	6.32

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

1.2 (9H), 1.73 (18H), 7.63 (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.469 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

31.27 ($p\text{-CCH}_3$), 34.90 ($o\text{-CCH}_3$), 35.22 ($p\text{-CCH}_3$), 40.80 ($o\text{-CCH}_3$),
122.77 (m-C), 153.85 (p-C), 159.67 (o-C)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 90°C)

454 (2 %, M^+ von $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeBr}$), 319 (1 %, $t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}^+$), 309 (1 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Br}^+$), 263 (2 %, $t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Te}^+$), 245 (3 %, $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2^+$), 229 (16 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$), 203 (4 %, $i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2^+$), 173 (4 %, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}^+$), 131 (5 %, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$), 91 (4 %, C_7H_7^+), 57 (100 %, C_4H_9^+)

4.4.13. Reaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Iod

4.4.13.1. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 3



Ar = 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl

Ansatz: 0.1 g (0.13 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid
0.1 g (0.39 mmol) Iod

Die angegebene Menge des Ditellurids wird in 15 ml Toluol aufgenommen und mit 0.1 g Iod bei Raumtemperatur versetzt. Nach Zugabe der berechneten Menge an Iod scheidet sich allmählich elementares Tellur ab. Nach 12 h wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht. Weder im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch im Massenspektrum werden Signale von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurtriiodid beobachtet. Bei dieser

Reaktion entsteht vielmehr 2,4,6-Tri-tert-butyliodbenzol, dessen ^1H -NMR-Signale bei 1.26 ppm, 1.7 ppm und 7.52 ppm erscheinen. Weiterhin findet man im ^1H -NMR-Spektrum Signale von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid bei 1.2 ppm, 1.73 ppm und 7.54 ppm.

Massenspektrum (EI, 70 eV)

746 ($(\text{t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Te}_2^+$), 502 ($(\text{t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI})^+$), 372 ($(\text{t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{I})^+$), 357 ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{I}^+$), 319 ($(\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te})^+$), 263 ($(\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Te})^+$), 254 (I_2^+), 229 ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$), 127 (I^+)

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol)

chemische Verschiebung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid:
31.30 (p-CCH_3), 34.6 (o-CCH_3), 35.2 (p-CCH_3), 40.6 (o-CCH_3), 122.8 (m-c), 153.3 (p-C), 159.2 (o-C)

chemische Verschiebung von 2,4,6-Tri-tert-butyliodbenzol:

31.4 (p-CCH_3), 31.8 (o-CCH_3), 39.6 (o-CCH_3), 123.8 (m-C), 149.5 (p-C), 152.0 (o-C)

4.4.13.2. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Iod im Verhältnis 1 : 0.5

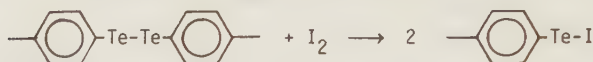
Ansatz: 0.5 g (0.67 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid
0.085 g (0.33 mmol) Iod

0.5 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und 0.085 g Iod werden in $[\text{D}_6]$ -Benzol 20 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionslösung ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Da im ^1H -NMR-Spektrum sowohl Signale von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid als auch von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid auftreten, läßt sich eine schnelle intermolekulare Austauschreaktion zwischen Ditellurid, Iod und Tellurenyliodid ausschließen.

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

7.53 ppm (2H), 1.72 ppm (18H), 1.2 ppm (9H), 7.38 ppm (2H), 1.3 ppm (9H), 1.49 ppm (18H)

4.4.14. Darstellung von p-Tolyltellurenyliodid



Ansatz: 1.0 g (2.3 mmol) Di-p-tolylditellurid
0.58 g (2.3 mmol) Iod

1.0 g Di-p-tolylditellurid werden in 30 ml Toluol aufgenommen und mit einer Lösung von 0.58 g Iod in 20 ml Toluol tropfenweise versetzt. Nach der Zugabe des Iods bildet sich ein roter Niederschlag, der vermutlich nach elementaranalytischen Daten (1) sowohl p-Tolyltellurenyliodid als auch p-Tolyltellurtriiodid enthält. Aus der Toluolphase fällt nach drei Tagen bei -30°C die Titelverbindung (s. Elementaranalyse 2) als tiefrot violetter Niederschlag aus, der in den gängigen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Benzol, Toluol oder Petrolether 40/60 außerordentlich schwer löslich ist.

Zersetzungspunkt: 42°C

Ausbeute: 0.72 g (45.6 %)

Elementaranalyse (1):

	% C	% H	
ber.	24.32	2.04	$(\text{C}_7\text{H}_7\text{TeI})$
ber.	14.03	1.18	$(\text{C}_7\text{H}_7\text{TeI}_3)$
gef.	19.63	1.66	

Elementaranalyse (2): C_7H_7TeI (345.64)

	% C	% H
ber.	24.32	2.04
gef.	24.56	1.99

Massenspektrum (EI, 70 eV, 50 - 65°C)

348 (11 %, $C_7H_7TeI^+$), 312 (2 %, $(C_7H_7)_2Te^+$), 254 (36 %, I_2^+), 221 (15 %, $C_7H_7Te^+$), 182 (14 %, $(C_7H_7)_2^+$), 127 (21 %, I^+), 91 (100 %, $C_7H_7^+$)

4.4.15. Umsetzung von Lithiumpentamethylcyclopentadienid mit Selen(I)-bromid



$$n = 2, 3, 4$$

Ansatz: 4 g (12.6 mmol) Se_2Br_2
4.2 ml (25.2 mmol) Me_5C_5H
15.8 ml einer 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan

Zu 4.2 ml Pentamethylcyclopentadien in 80 ml Diethylether gibt man bei -78°C 15.8 ml n-Butyllithium. Nach 6 h Reaktionszeit bei -78°C läßt man die Reaktionslösung noch weitere 12 h bei Raumtemperatur rühren. Zu der nun vorliegenden weißen Suspension werden bei -10°C 4 g Selen(I)-bromid gegeben und das Reaktionsgemisch nach der Zugabe noch 12 h bei 20°C belassen, anschließend filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Durch Aufnahme des Rückstandes in n-Pentan und nochmalige Filtration wird der fein verteilte Niederschlag an Lithiumbromid fast vollständig abgetrennt. Nach Einengen der n-Pentanolösung bleibt ein rotes Öl zurück, das neben der gewünschten Verbindung Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diselenid auch noch die entsprechenden Tri- und Tetraselenide enthält. Eine Kristallisation aus

n-Pentan bei -14°C bleibt auch nach mehreren Monaten aus. Auch führen Sublimations- und Destillationsversuche bei 10^{-2} mbar und kontinuierlich steigenden Badtemperaturen zu keiner Trennung der drei Verbindungen. Ebenso lassen sich die Di-, Tri- und Tetraselenide durch präparative HPLC an einer Nucleosil-Säule mit n-Heptan als Laufmittel nicht rein isolieren; hierbei erfolgt eine ungefähr 70 %ige Anreicherung der jeweiligen Komponente.

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

1.25 (s), 1.28 (s), 1.71 (s), 1.73 (s), 1.84 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

10.5 (s), 11.0 (s), 11.2 (s), 17.6 (s), 18.0 (s), 18.8 (s), 62.0 (s), 63.6 (s), 64.7 (s), 134.6 (s), 135.4 (s), 135.6 (s), 137.6 (s), 137.9 (s), 139.1 (s)

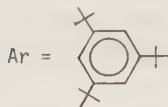
$^{77}\text{Se-NMR}$ (15.298 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $\text{Me}_2\text{Se}/[\text{D}_8]$ -Toluol) δ

524.8 (s), 546.2 (s), 628.0 (s), 639.8 (s), 697.6 (s)

Massenspektrum (EI, 70 eV)

588 (2 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Se}_4^+$), 508 (10 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Se}_3^+$), 430 (18 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Se}_2^+$), 373 (20 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Se}_3^+$), 350 (8 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Se}^+$), 295 (16 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Se}_2^+$), 270 (42 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2^+$), 215 (80 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Se}^+$), 135 (100 %, Me_5C_5^+), 119 (100 %), 105 (100 %), 91 (100 %)

4.4.16. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid



Ansatz: 1.3 g (2.6 mmol) ArTeI

0.35 g (2.6 mmol) $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$

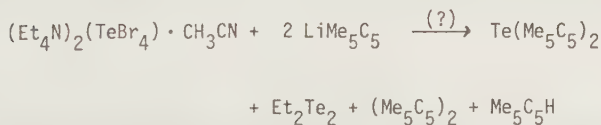
1.0 ml einer 2.5 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan

Zu 0.35 g Pentamethylcyclopentadien in 20 ml Petrolether 40/60 werden 1.0 ml n-Butyllithium gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Wasserbad gekühlt und 24 Stunden gerührt. Der nach dieser Zeit vorliegende weiße Niederschlag von Lithiumpentamethylcyclopentadienid wird bei -78°C mit einer Lösung von 1.3 g 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid in 30 ml PE 40/60 tropfenweise versetzt. Nach 2 h läßt man die grüne Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird noch eine weitere Stunde gerührt, wobei eine Farbveränderung von grün nach rot zu beobachten ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

Massenspektrum (CI, Isobutan)

747 (2 %, $\text{Ar}_2\text{Te}_2+\text{H}^+$), 621 (2 %, $\text{Ar}_2\text{Te}+\text{H}^+$), 503 (4 %, $\text{ArTeI}+\text{H}^+$), 373 (6 %, $\text{ArI}+\text{H}^+$), 271 (20 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2^++\text{H}^+$), 245 (100 %, Ar^+), 137 (36 %, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}+\text{H}^+$)

4.4.17. Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat(II) mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid



Ansatz: 9.0 g (12.7 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{TeBr}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

4.2 ml (25.4 mmol) $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$

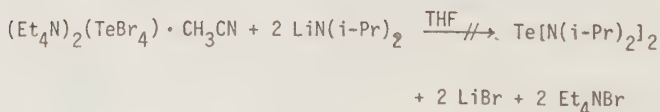
16 ml einer 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan

Bei -78°C werden 4.2 ml Pentamethylcyclopentadien in 150 ml Diethylether mit 16 ml n-Butyllithium tropfenweise versetzt. Nach 6 h Reaktionszeit bei -78°C läßt man noch weitere 12 h bei Raumtemperatur rühren und gibt anschließend zu der vorliegenden weißen Suspension 9.0 g Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat(II). Nach 3 Tagen wird der in dieser Zeit ausgefallene braune Niederschlag mehrmals mit Ether gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Die gelbe Reaktionslösung und der Rückstand werden massenspektrometrisch untersucht. Hiernach enthält lediglich der braune Rückstand die gesuchte Verbindung Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-tellurid. Im Massenspektrum ist neben dem Molpeak mit korrekter Isotopenverteilung auch ein Fragment bei $m/e = 265$ zu erkennen, das durch Abspaltung eines Pentamethylcyclopentadienylrestes aus dem Molekölion zu erklären ist. Der braune Rückstand wird durch Zugabe verschiedener Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Methylenchlorid oder Acetonitril schwarz. Auch ein Sublimationsversuch im Vakuum von 0.02 mbar und kontinuierlich steigenden Badtemperaturen (bis 170°C) schlug fehl.

Massenspektrometrische Untersuchung des Rückstandes (EI, 70 eV, 80°C)
 400 (4 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Te}^+$), 265 (16 %, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Te}^+$), 270 (100 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2^+$)

Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung (EI, 70 eV, 80°C)
 270 (14 %, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2^+$), 136 (100 %, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}^+$), 121 (72 %), 106 (42 %), 91 (26 %)

4.4.18. Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat(II) mit Lithiumdiisopropylamid



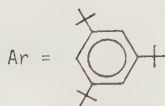
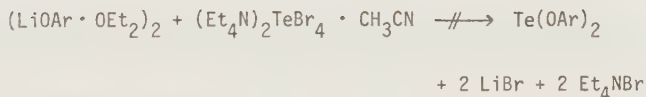
Ansatz: 1.5 g (2.1 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{TeBr}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
 0.45 g (4.2 mmol) $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$

Die angegebene Menge an Lithiumdiisopropylamid wird in 15 ml THF aufgenommen und bei 0°C mit 1.5 g Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat portionsweise versetzt. Während der Zugabe des Tetrabromotellurats fällt spontan Tellur aus. Nach 24 h Rühren wird die Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeengt und massenspektrometrisch analysiert.

Massenspektrum (EI, 70 eV)

314 (28 %, Et_2Te_2^+), 285 (18 %, EtTe_2^+), 256 (20 %, Te_2^+), 188 (18 %, Et_2Te^+), 160 (14 %, EtTeH^+), 130 (26 %, Te^+), 101 (74 %, $(\text{i-Pr})_2\text{NH}^+$ oder Et_3N^+), 86 (100 %), 58 (100 %)

4.4.19. Umsetzung von Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid mit Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat



Ansatz: 1.12 g (1.6 mmol) $(\text{LiOAr} \cdot \text{OEt}_2)_2$
 1.16 g (1.6 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TeBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

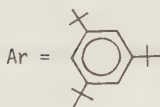
Zu einer Suspension von 1.16 g Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat in 20 ml THF gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 1.12 g Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid in 10 ml THF. Während der Zugabe des Phenoxids färbt sich die Reaktionslösung blau. Nach 2 h Rühren wird von elementarem Tellur abfiltriert, die blau ge-

färbte Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

Massenspektrum (EI, 70 eV, 40°C)

262 (70 %, ArOH^+), 247 (100 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}^+$), 231 (24 %, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}^+$),
57 (100 %, C_4H_9^+)

4.4.20. Darstellung von Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)seleno)methan



Ansatz: 1.1 g (1.7 mmol) Ar_2Se_2
3.4 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF
0.4 g (4.7 mmol) CH_2Cl_2

Zu einer Lösung von 1.1 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in 50 ml THF tropft man unter Rühren 3.4 ml einer 1 M Lithiumtriethylborhydridlösung in THF. Nach vollständiger Entfärbung werden 0.4 g Methylenchlorid zu der Reaktionslösung gegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird die farblose Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt, der weiße Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen und das ausgefallene Salz über eine mit 5.0 g Kieselgel gefüllte Säule abfiltriert. Durch Abkühlen auf -15°C erhält man die Titelverbindung aus Petrolether als farblose Kristalle.

Ausbeute: 1.06 g (84 %)

Smp. 124°C

Elementaranalyse: (Mn 373.87)

	% C	% H
ber.	61.04	8.36
gef.	61.15	8.42

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.1 MHz) δ

1.26 (9H), 1.62 (18H), 4.0 (2H), 7.55 (2H)

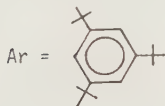
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

31.4 (p- CCH_3), 33.1 (o- CCH_3), 35.1 (p- CCH_3), 39.3 (o- CCH_3), 43.4 (CH_2), 123.1 (m-C), 126.6 (ipso-C), 151.0 (p-C), 155.9 (o-C)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 85°C)

374 (8.4 %, $\text{ArSeCH}_2\text{Cl}^+$), 324 (2.5 %, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}^+$), 309 (5.2 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^+$), 269 (2.2 %, $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^+$), 229 (7 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}^+$), 213 (21.5 %, $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+$), 91 (3.7 %, C_7H_7^+), 57 (100 %, C_4H_9^+)

4.4.21. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenomethan



Ansatz: 1.05 g (1.62 mmol) Ar_2Se_2

3.24 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF

0.14 g (1.62 mmol) CH_2Cl_2

1.05 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid werden in 40 ml THF gelöst und die angegebene Menge an Lithiumtriethylborhydrid mit Hilfe

einer Einwegspritze tropfenweise zugegeben. Nach dem Zutropfen des Borhydrids ist die zuvor orange gefärbte Lösung farblos. Das nun vorliegende Lithium(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenid wird mit 0.14 g Methylenchlorid versetzt und die Reaktionslösung 12 h unter Rühren bei 40°C gehalten. Anschließend wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in Petrolether 40/60 aufgenommen. Das bei der Reaktion gebildete Lithiumchlorid läßt sich durch Filtration an einer Kieselgel-Säule (5.0 g Kieselgel 60) mit Petrolether 40/60 als Laufmittel abtrennen. Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan kristallisiert aus Petrolether bei -15°C in Form farbloser Kristalle.

Smp. 210°C

Ausbeute: 0.68 g (64 %)

Elementaranalyse: (Mm 662.81)

	% C	% H
ber.	67.04	9.12
gef.	66.94	8.98

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 80 MHz) δ

1.25 (18H), 1.67 (36H), 7.51 (4H), 3.48 (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol) δ

31.4 (p-CCH_3), 33.1 (o-CCH_3), 35.1 und 35.3 (p-CCH_3 und CH_2), 39.4 (o-CCH_3), 122.9 (m-C), 150.4 (p-C), 155.7 (o-C)

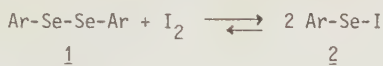
Massenspektrum (EI, 70 eV, 135°C)

664 (1.5 %, $\text{ArSeCH}_2\text{SeAr}^+$), 650 (0.5 %, Ar_2Se_2^+), 339 (2 %, ArSeCH_2^+), 324 (1.0 %, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}^+$), 309 (2 %, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^+$), 283 (13 %, $\text{t-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeCH}_2^+$), 227 (31 %, $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{SeCH}_2^+$), 171 (8 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_2^+$), 57 (100 %, C_4H_9^+)

5. Zusammenfassung

Die ersten tatsächlichen Selenenyliodide R-Se-I wurden in dieser Arbeit synthetisiert und vollständig charakterisiert.

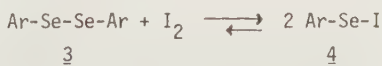
Umsetzung von elementarem Iod mit dem sterisch äußerst anspruchsvollen Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid führte zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenyliodid, das durch Umkristallisation in Form anthrazit-schwarzer Kristalle rein erhalten wurde.



1, 2: Ar = 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl

Die Röntgenstrukturanalyse dieser neuartigen Verbindung zeigte, daß monomere Moleküle mit kovalenter Iod-Selen-Bindung [$d(\text{Se-I}) = 252.9 \text{ pm}$] vorliegen. Signifikante zwischenmolekulare $\text{Se}\cdots\text{I}$, $\text{Se}\cdots\text{Se}$ oder $\text{I}\cdots\text{I}$ Kontakte wurden nicht beobachtet. In den $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektren der in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ gelösten Kristalle treten aufgrund einer Re-dismutation separate Signale für das Reaktionsprodukt 2 und für die Ausgangskomponente Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid 1 auf. Die Auswertung der ^1H -Integrale ergab, daß im Dismutationsgleichgewicht zu etwa 85 - 90 % das Selenenyliodid vorliegt ($K = 10^2$).

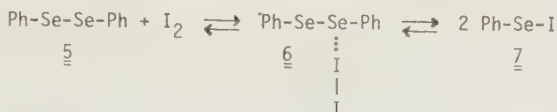
Auch das sterisch weniger anspruchsvolle Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselenid reagierte unter Dismutation mit elementarem Iod zu 2,4,6-Tri-methylphenylselenenyliodid, das in Lösung nach den ^1H -Integralen zu etwa 75 % neben den Ausgangsverbindungen vorliegt ($K = 10^1$).



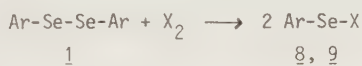
3, 4: Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl

Die aus Petrolether 40/60 kristallin erhaltene Verbindung 2,4,6-Tri-methylphenylselenenyliodid 4 wurde mit den zur Verfügung stehenden

Synthesen durchgeführten Reaktionen mit dem "Toshimitsu-Reagens" lassen vermuten, daß in Lösung scrambling-Reaktionen ablaufen.

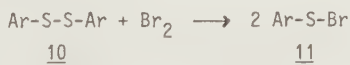


Die quantitativ verlaufenden Spaltungsreaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Chlor bzw. Brom führten zu den Verbindungen 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenenylchlorid bzw. -bromid, die in hohen Ausbeuten isoliert durch Elementaranalysen, Massenspektren sowie ^{13}C -NMR-, ^{77}Se -NMR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert wurden.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ $\underline{\underline{8}}, \underline{\underline{9}}: \text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$

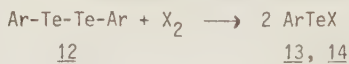
Nach dem oben genannten Syntheseweg wurde auch 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenylbromid dargestellt, das durch die Elementaranalyse sowie spektroskopische und spektrometrische Methoden identifiziert wurde.



$\underline{\underline{10}}, \underline{\underline{11}}: \text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$

Der Versuch, diese Verbindung mit Natriumiodid zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenylsulfenyliodid umzusetzen, scheiterte ebenso wie die Dismutationsreaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid mit Iod. In beiden Fällen konnte im ^1H -NMR-Spektrum lediglich Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)disulfid nachgewiesen werden.

Durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Brom bzw. Iod gelang die Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenylbromid bzw. iodid.



X = Br, I

13, 14: Ar = 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl

Während das Tellurenyliodid in festem Zustand und in Lösung bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre beständig ist, zersetzt sich das Tellurenylbromid in Lösung bei Raumtemperatur allmählich unter Abscheidung von elementarem Tellur. Beide Tellurenylhalogenide sind in den gängigen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Petrolether 40/60 gut löslich, so daß erstmals die Charakterisierung von "einfachen" Aryltellurenylhalogeniden durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie erfolgen konnte.

Die Reaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit einem Überschuß an Iod (1:3) führte nicht zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurtriiodid. Vielmehr fand eine Zersetzung unter Bildung von elementarem Tellur und 2,4,6-Tri-tert-butylidobenzol statt.

Bei der Zugabe von 1/2 Äquivalent Iod zu Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid ließen sich im ^1H -NMR-Spektrum sowohl Signale von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid als auch von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid nachweisen, so daß eine schnelle intermolekulare Austauschreaktion von Ditellurid, Iod und Tellurenyliodid ausgeschlossen werden konnte.

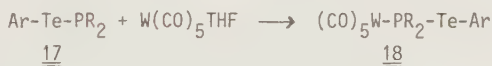
Im Gegensatz zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenylbromid bzw. -iodid (13, 14) ist das bei der Dismutationsreaktion von Di-p-tolyl-ditellurid mit Iod gebildete p-Tolyltellurenyliodid in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.



Die Festsubstanz gab korrekte elementaranalytische Daten für eine Verbindung der Zusammensetzung C_7H_7TeI .

Neben den erwähnten Dismutationsreaktionen von Dichalkogeniden mit Halogenen reagieren auch Dichalkogenide mit Diphosphanen unter Dismutation. So führte die Reaktion von Tetraisopropyldiphosphan mit Di-p-tolylditellurid zu Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan, das durch eine Destillation rein isoliert werden konnte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten neben den Signalen von Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan aufgrund einer Rückdismutation einige Tage nach der Destillation auch ein Signal mit geringer Intensität für Tetraisopropyldiphosphan auf.

Diisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan ließ sich mit Pentacarbonyl-(tetrahydrofuran)wolfram(0) zu der neuen Verbindung Pentacarbonyldiisopropyl(p-tolyltelluro)phosphan-wolfram(0) umsetzen, die nach Kristallisation in analysenreiner Form gewonnen wurde.



17, 18: Ar = p-Tolyl, R = i-Pr

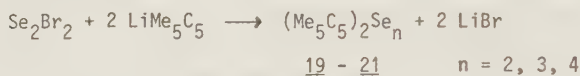
Dieser Komplex ist unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff sowohl in festem Zustand als auch in Lösung beständig.

Das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurenyliodid wurde zur Darstellung einer Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindung des Tellurs mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid umgesetzt; hierbei fand jedoch eine Redoxreaktion unter Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und Bis(pentamethylcyclopentadien) statt.

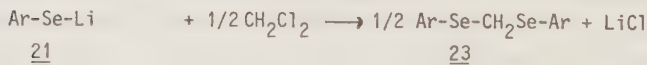
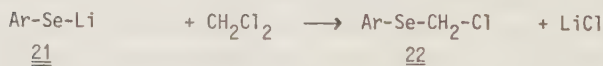
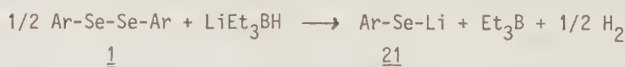
Die Umsetzungen von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat mit Lithiumdiisopropylamid bzw. Lithium-2,4,6-tri-tert-butylphenoxid führten ebenfalls zu Redoxreaktionen unter Bildung von elementarem Tellur und nicht zu den gewünschten Verbindungen $Te(N(i-prop)_2)_2$ bzw. $Te(OAr)_2$.

Hingegen fiel bei der Umsetzung von Bis(tetraethylammonium)tetrabromotellurat mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid kein elementares Tellur aus; hier konnte lediglich im Massenspektrum das Molekölion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tellurid nachgewiesen werden.

Zur Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diselenid wurde Selen(I)-bromid mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid umgesetzt. Neben Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diselenid wurden nach massenspektrometrischen und ^{13}C -NMR- sowie ^{77}Se -NMR-spektroskopischen Untersuchungen auch die entsprechenden Tri- und Tetraselenide gebildet. Trotz mehrerer Trennversuche ließen sich die Polyselenide nicht in analysenreiner Form isolieren.



Die Reaktionen von Lithium(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)selenid, das aus Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und Lithiumtriethylborhydrid dargestellt wurde, mit Methylenchlorid lieferten Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan bzw. Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan.



21, 22, 23: Ar = 2.4.6-Tri-tert-butylphenyl

Beide Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, Massenspektren sowie ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert.

6. Literaturverzeichnis

- (1) A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst,
G. Gutekunst, R.K. Källury
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 191 (1981)
- (2) R. West, M.J. Fink, J. Michl
Science 214, 1343 (1981)
- (3) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto
J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)
- (4) H. Kessler, W. Rundel
Chem. Ber. 101, 3350 (1968)
- (5) L. Lange
Dissertation, Universität Oldenburg 1987
- (6) W.-W. du Mont, L. Lange, H.H. Karsch, K. Peters,
E.M. Peters, H.G. von Schnering
Chem. Ber. 121, 11 (1988)
- (7) F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren,
H. Betz, T. Hübner
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1800 (1985)
- (8) T.A. Hamor, N. Al-Salim, A.A. West, W.R. McWhinnie
J. Organomet. Chem. 310, C5 (1986)
- (9) W.-W. du Mont, S. Kubiniok, T. Severengiz
Z. anorg. allg. Chem. 531, 21 (1985)
- (10) P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildbrandt, D. LeVan
Z. Naturforsch. 34b, 1646 (1979)
- (11) R.A. Zingaro
J. Organomet. Chem. 1, 200 (1963)

- (12) R.A. Zingaro, B.H. Steeves, K. Irgolic
J. Organomet. Chem. 4, 320 (1965)
- (13) W.-W. du Mont, H.-J. Kroth
J. Organomet. Chem. 113, C35 (1976)
- (14) R. Goetze, H. Nöth, D.S. Payne
Chem. Ber. 105, 2637 (1972)
- (15) N. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser
Z. Naturforsch. 42b, 674 (1987);
N.P. Grechkin, I.A. Nuretchinov, N.A. Buina
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 168 (1969);
F. Räuchle, W. Pohl, B. Blaich, J. Goubeau
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 66 (1971)
- (16) The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds,
Vol. 2, S. Patai und Z. Rappoport (Eds.), J. Wiley and
Sons, Chichester 1987, S. 635
- (17) The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds,
Vol. 1, S. Patai und Z. Rappoport (Eds.), J. Wiley and
Sons, Chichester 1986, S. 360
- (18) W.-W. du Mont, H.-J. Kroth
Z. Naturforsch. 36b, 332 (1981)
- (19) W.-W. du Mont
Angew. Chem. 92, 562 (1980)
- (20) R. Hensel
Dissertation, Universität Oldenburg, 1987
- (21) F. Sladky, B. Bildstein, D. Obendorf
J. Organomet. Chem. 295, C1 (1985)
- (22) W. Behrendt, K.W. Gerwarth, S. Jäger, I. Kreuzbichler,
K. Seppelt in: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry,
8th Ed., Selenium Supplement, Vol. B2, Springer,
Berlin 1984, S. 272

- (23) N.N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemistry of the Elements,
Pergamon Press, Oxford 1984, S. 817-819 und 101-904
- (24) L. Berg, V. Haase, J. Hinz, G. Kirschstein, H.-J. Richter-
Ditten, J. Wagner in: Gmelin Handbook of Inorganic Che-
mistry, 8th Ed., Tellurium Supplement Vol. A2, Springer,
Berlin 1983, S. 371, 372
- (25) R.A. Zingaro, W.C. Cooper: Selenium, Van Nostrand Reinhold,
New York 1974, S. 321-325 und 366-368
- (26) H. Hope, J.D. Mc Cullough
Acta Ctystallogr. 17, 712 (1964)
- (27) A.F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, 5th Ed.,
Clarendon Press, Oxford 1984, S. 739-740
- (28) J. Passmore, P.S. White, C.-M. Wong
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1178 (1985)
- (29) R. Minkwitz, U. Nass, H. Preut
Z. anorg. allg. Chem. 538, 143 (1986)
- (30) R. Minkwitz, J. Sawatzki, A. Werner
Chemiedozententagung, Mainz 1988, Referat B3
- (31) A. Toshimitsu, S. Uemura, M. Okano
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 87 (1982)
- (32) Aldrich-Katalog 1986/87, Best. Nr. 30.259-7
- (33) S. Kubiniok, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak
Angew. Chem. 100, 434 (1988)
- (34) D.H. Brown, R.J. Cross, D. Millington
J. Organomet. Chem. 125, 219 (1977)
- (35) D. Keat, D.G. Thompson
J. Organomet. Chem. 141, C13 (1977)

- (36) D.J. Scherer, G. Schnabl
Angew. Chem. 89, 500 (1977)
- (37) S. Pohl
Z. Naturforsch. 33b, 610 (1978)
- (38) C.H.W. Jones, R.D. Sharma
Organometallics 6, 1419 (1987)
- (39) W.-W. du Mont, E. Nordhoff
J. Organomet. Chem. 198, C58 (1980)
- (40) M.D. Singh, J. Siegel, S.E. Biali, K. Mislow
J. Am. Chem. Soc. 109, 3397 (1987)
- (41) J. Grobe, D. le Van
Z. Naturforsch. 34b, 1653 (1979)
- (42) J. Grobe, D. le Van
Z. Naturforsch. 35b, 694 (1980)
- (43) R. Hensel, W.-W. du Mont, R. Boese, D. Wewers, L. Weber
Chem. Ber. 118, 1580 (1985)
- (44) E.O. Fischer, L. Knauss, R.L. Keiter, J.G. Verkade
J. Organomet. Chem. 37, C7 (1972)
- (45) T. Severengiz
Dissertation, Universität Oldenburg, 1985
- (46) L.J. Todd, J.R. Wilkinson
J. Organomet. Chem. 77, 1-25 (1974)
- (47) H. Krebs
Angew. Chem. 65, 293 (1953)
- (48) F. Weller, J. Adel, K. Dehnicke,
Z. anorg. allg. Chem. 548, 125 (1987)

- (49) H. Maddox, J.D. Mc Cullough
Inorg. Chem. 5, 522 (1966)
- (50) R.Y. Chao, J.D. Mc Cullough
Acta Crystallogr. 14, 940 (1961)
- (51) W.A.S. Nandana, J. Passmore, P.S. White, C.-M. Wong
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1098 (1982)
- (52) J. Passmore, P. Taylor
J. Chem. Soc. Dalton, 804 (1976)
- (53) M.P. Murchie, J. Passmore, P.S. White
Can. J. Chem. 65, 1584 (1987)
- (54) W.-W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters, H.-G. von Schnering
Angew. Chem. 99, 820 (1987)
- (55) siehe Literatur (27), S. 289
- (56) M. Yoshifuji, J. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi
Angew. Chem. 92, 405 (1980)
- (57) A. Toshimitsu, K. Terao, S. Uemura
J. Org. Chem. 51, 1724 (1986)
- (58) S. Tomoda, Y. Takeuchi, Y. Nomura
Synthesis 212 (1985)
- (59) R.E. Marsh
Acta Crystallogr. 5, 458 (1952)
- (60) H. Krebs
Angew. Chem. 70, 615 (1958);
F. van Bolhuis, P.P. Koster, T. Michelsen
Acta Crystallogr. 23, 90 (1967)
- (61) A.J. Ashe III, E.G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J.C. Huffmann
Organometallics 3, 337 (1984)

- (62) S. Alvarez, F. Mota, J. Novoa
J. Am. Chem. Soc. 109, 6586 (1987)
- (63) R. Kniep, H.-J. Beister
Angew. Chem. 97, 399 (1985)
- (64) siehe Literatur (27), S. 388
- (65) G. Hölzle, W. Jenny
Helv. Chim. Acta, 41, 356 (1958)
- (66) R.T. Mahdi, J.D. Miller
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1071 (1983)
- (67) P. Laur, 5th Int. Symposium on the Chemistry of Selenium
and Tellurium, Oak Ridge, TN (USA) 1987, Abstract 10
- (68) O. Behaghel, W. Müller
Chem. Ber. 67, 105 (1934)
- (69) K.B. Sharpless, R.F. Lauer, A.Y. Teranishi
J. Am. Chem. Soc. 95, 6137 (1973)
- (70) R. Paetzold, E. Wolfram
Z. anorg. allg. Chem. 353, 167 (1967)
- (71) K.B. Sharpless, R.F. Lauer
J. Org. Chem. 39, 429 (1974)
- (72) M. de Moura Compos, N. Petragnani
Chem. Ber. 93, 317 (1960)
- (73) siehe Literatur (17), S. 629-639
- (74) K.C. Nicolaou
Tetrahedron 37, 4097 (1981)
- (75) T.G. Back, R.G. Kerr
J. Organomet. Chem. 286, 171 (1985)

- (76) siehe Literatur (17), S. 75
- (77) siehe Literatur (17), S. 211
- (78) W. Gombler
J. Magn. Reson. 53, 69-75 (1983)
- (79) W. Gombler
J. Am. Chem. Soc. 104, 6616 (1982)
- (80) C.J. Jameson, In "Nuclear Magnetic Resonance (Specialist Periodical Reports)"; G.A. Webb: The Royal Society of Chemistry, Vol. 10, London 1981, pp 1-17
- (81) I. Ismael, J. Kerrison, P.J. Sadler
unpublished results (Lit. 80, S. 24)
- (82) Methoden der organischen Chemie
Houben Weyl
D. Klamann, Band E11
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1985
- (83) Methoden der organischen Chemie
Houben Weyl
E. Müller, Band IX
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955
- (84) H.A. Bent
Chem. Rev. 68, 587 (1968)
- (85) C. Rømming
Acta Chem. Scand. 14, 2145 (1960)
- (86) G.Y. Chao, J.D. Mc Cullough
Acta Crystallogr. 13, 727 (1960)
- (87) W.W. Schweikert, E.A. Meyers
J. Phys. Chem. 72, 1561 (1968)

- (88) H. Sakai, Y. Maeda
Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 1625 (1987)
- (89) J. Passmore, G. Sutherland, T. Whidden, P.S. White
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 289 (1980)
- (90) J. Passmore, G. Sutherland, P.S. White
Inorg. Chem. 21, 2717 (1982)
- (91) J. Passmore, P. Taylor, T.K. Whidden, P.S. White
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 689 (1976)
- (92) G. Vicentini, E. Giesbrecht, L.R.M. Pitombo
Chem. Ber. 92, 40 (1959)
- (93) P. Schulz, G. Klar
Z. Naturforsch. 30b, 40 (1975)
- (94) P. Schulz, G. Klar
Z. Naturforsch. 30b, 43 (1975)
- (95) M. Baiwir, G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, J.L. Piette
Acta Crystallogr. B30, 139 (1974)
- (96) L. Dupont, O. Dideberg, J. Lamotte, J.L. Piette
Acta Crystallogr. B35, 849 (1979)
- (97) O. Foss, S. Husebye, K. Marøy
Acta Chem. Scand. 17, 1806 (1963)
- (98) O. Foss, S. Husebye
Acta Chem. Scand. 20, 132 (1966)
- (99) O. Foss, K. Marøy
Acta Chem. Scand. 20, 123 (1966)
- (100) N. Petragnani
Tetrahedron 11, 15 (1960)

- (101) A.J. Bard, A.H. Cowley, J.K. Leland, G.J.N. Thomas,
N.C. Norman und P. Jutzi, C.P. Morley, E. Schlüter
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1303 (1985)
- (102) J.E. Mikhailov, V.J. Minkin, A.A. Klenkin,
L.P. Olekhnovich
Zh. Org. Khim. 22, 1331 (1986)
- (103) H. Eggert, O. Nielsen, L. Henriksen
J. Am. Chem. Soc. 108, 1726 (1986)
- (104) M. Damiens
Ann. Chim. 19, 44 (1923)
- (105) M.T. Rogers, R.A. Spurr
J. Am. Chem. Soc. 69, 2102 (1947)
- (106) H. Oppermann, G. Stöver, E. Wolf
Z. anorg. allg. Chem. 419, 200 (1976)
- (107) A. Rabenau, H. Rau
Z. anorg. allg. Chem. 395, 273 (1973)
- (108) S. Pohl, W. Saak, B. Krebs
Z. Naturforsch. 40b, 251 (1985)
- (109) S. Pohl, B. Krebs, A. Schäffer
Z. Naturforsch. 39b, 1633 (1984)
- (110) B. Cetinkaya, I. Gümürkcü, M.F. Lappert,
J.L. Atwood, R. Shakir
J. Am. Chem. Soc. 102, 2086 (1980)
- (111) H. Beyer
Lehrbuch der organischen Chemie, 18. Auflage, S. 537,
S. Hirzel Verlag Stuttgart
- (112) D. Seebach, N. Peleties
Chem. Ber. 105, 511 (1972)

- (113) A. Krief
Tetrahedron 36, 2531 (1980)
- (114) M. Clarembau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi,
A. Krief, J. Lucchetti, D. Van Ende
Tetrahedron 41, 4793 (1985)
- (115) H.J. Reich, W.W. Willis, Jr. and P.D. Clark
J. Org. Chem. 46, 2775 (1981)
- (116) W. Voskuil, J.F. Arens
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 302 (1963)
- (117) W.S. Haller, K.J. Irgolic
J. Organomet. Chem. 38, 97 (1972)
- (118) D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer, L.C. Washburn
Synthesis 621 (1976);
L. Lange, Dissertation, Universität Oldenburg, 1987;
K. Kramer, Dissertation, Universität Oldenburg, 1986
- (119) M. Weidenbruch, K. Kramer
J. Organomet. Chem. 291, 159 (1985);
E.E. Betts, L.R.C. Barclay
Can. J. Chem. 33, 1768 (1955);
J.C. Huffmann, W.A. Nugent, J.K. Kochi
Inorg. Chem. 19, 2749 (1979)
- (120) W. Rundel
Chem. Ber. 101, 3350 (1968);
L. Lange, Dissertation, Universität Oldenburg, 1987
- (121) L. Chierici, R. Passerini
Boll. scient. Fac. Chim. ind. Univ. Bologna 12, 131 (1954)
- (122) W. Rundel
Chem. Ber. 101, 2956 (1968)

Dank

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren danke ich Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer, für die Massenspektren Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting.

Herrn M. Dettlaff und Prof. Dr. H. Schumann von der TU Berlin danke ich für die Aufnahmen von ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren.

Ich danke Herrn Prof. Dr. S. Pohl und Herrn Dipl.-Chem. W. Saak sowie den Herren Prof. Dr. H.G. von Schnering und Dr. K. Peters für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen.

Frau M. Ahrnsen danke ich für ihr Engagement und ihre Hilfsbereitschaft.

Ich bedanke mich bei Herrn H. Kruse für die stete Unterstützung bei der Lösung analytisch-technischer Probleme.

Danke Lutz

Lebenslauf

Name: Silvia Kubiniok
Geburtstag: 16.11.1958
Geburtsort: Bramsche, Kreis Osnabrück
Eltern: Georg Kubiniok
Magret Kubiniok, geb. Ramler
Familienstand: ledig

Schulen

1965 - 1968: Grundschule in Bramsche
1968 - 1974: Realschule in Bramsche
1974 - 1977: Artland-Gymnasium in Quakenbrück
29.04.1977: Reifeprüfung

Studium

seit Oktober 1977: Studium der Chemie an der Universität Oldenburg
18.07.1980: Diplom-Chemiker-Vorprüfung
27.11.1984: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Dezember 1984: Beginn der Dissertation im Arbeitskreis von
Prof. Dr. W.-W. du Mont
Januar 1985 -
Dezember 1985: Stipendiatin nach dem Niedersächsischen
Graduiertenförderungsgesetz
seit Januar 1986: wissenschaftliche Mitarbeiterin im Schwerpunkt-
programm der Deutschen Forschungsgemeinschaft
"Neue Phänomene in der Chemie metallischer Ele-
mente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzu-
ständen"

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606